



TITLE:

Bi系およびY系銅酸化物高温超伝導
体の高酸素圧合成と構造・物性の
微視的評価(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

加藤, 将樹

CITATION:

加藤, 将樹. Bi系およびY系銅酸化物高温超伝導体の高酸素圧合成と構造・物性の微視的評価. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-11-25

URL:

<https://doi.org/10.11501/3131562>

RIGHT:

新 制
理
1023

学位申請論文

加藤将樹

Thesis

Bi系およびY系銅酸化物高温超伝導体の
高酸素圧合成と構造・物性の微視的評価

加藤 将樹

1997年7月

目次

第1章	序論	3
1.1	銅酸化物における高温超伝導	3
1.1.1	結晶構造および物性の特徴	3
1.1.2	固体化学からのアプローチ	6
1.2	本研究の背景および目的	7
1.2.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) 相	7
1.2.2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) 相	9
1.2.3	Y247 相	9
第2章	実験方法	17
2.1	試料合成法	17
2.1.1	Bi2201 相	17
2.1.2	Bi2212 相	18
2.1.3	Y247 相	19
2.2	試料 構造の評価	20
2.3	酸素量およびBi 価数の測定	20
2.3.1	装置	21
2.3.2	実験方法	21
2.4	電気抵抗測定	23
2.5	帯磁率測定	23
2.6	電子線回折および透過型電子顕微鏡観察	24
2.7	核磁気共鳴 (NMR、NQR)	25
第3章	Bi2201 相に関する結果と考察	39
3.1	試料の評価と構造解析	39
3.2	酸素量および価数評価	40
3.3	電気抵抗率測定	41
3.4	帯磁率測定	42

3.5	NQR および NMR 測定	43
第 4 章	Bi2212 相に関する実験結果と考察	62
4.1	試料の評価と構造解析	62
4.2	酸素量および Bi 価数の測定	63
4.3	電気抵抗率および交流帯磁率測定	64
第 5 章	Y247 相に関する実験結果と考察	76
5.1	マクロな試料評価	76
5.2	交流帯磁率および抵抗率測定	76
5.3	ED および TEM による構造観察	78
5.4	NQR 測定	81
第 6 章	結論	105
6.1	Bi2201 相	105
6.2	Bi2212 相	105
6.3	Y247 相	106
付 録 A	クーロメトリー法の原理	107
付 録 B	NMR、NQR の原理	110
B.1	核スピンの相互作用	110
B.2	共鳴スペクトルの構造	112
参考文献		114
謝辞		122

第1章 序論

1.1 銅酸化物における高温超伝導

1.1.1 結晶構造および物性の特徴

Bednortz と Müller により、La-Ba-Cu-O 系において高温超伝導が発見されて以来 [1] 約 10 年が経過し、数多くの銅酸化物超伝導体が発見されるとともに、その物性の研究も精力的に行われてきた [2]。この銅酸化物超伝導体の特徴を列挙すると、

1. 全ての銅酸化物高温超伝導体において CuO_2 層とよばれる 2 次元的な銅と酸素からなるネットワークを持ち、それが高温超伝導発現の舞台となっている。
2. 系にキャリアが存在しないとき、その CuO_2 層上の Cu はスピン $s = \frac{1}{2}$ の局在モーメントをもった反強磁性秩序を示す。
3. この反強磁性絶縁相にキャリアを導入すると、あるドーピング量で超伝導が発現し、超伝導転移温度 (T_C) が最大になる。さらにキャリアをドーピングすると、 T_C が低下して超伝導が消失する。過剰にキャリアが導入された相は低温まで通常のフェルミ液体的な振る舞いを示す（以下オーバードープ金属相と呼ぶ）。
4. クーパー対の空間的広がりを目安となるコヒーレンス長が、数～数十 Å 程度で、従来の超伝導体よりも非常に短い。

等があげられる。

まず 1 の構造について、本研究の対象でもある Bi 系超伝導体を例にとって概観する。一連の Bi 系超伝導体の結晶構造を図 1.1 に示す。組成式は左から順に、(a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 、(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 、(c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ となる。慣例に従い、これらの相を以下、Bi2201、Bi2212、Bi2223 相と呼ぶことにする。これら一連の化合物は上の 1 で述べたように CuO_2 層を含むことは共通しているが、c 軸方向の酸素配位に違いがある。すなわち、Cu のまわりの酸素配位数は、Bi2201 相では 6 配位（正八面体型）、Bi2212 相は 5 配位（ピラミッド型）、Bi2223 相は 5 配位と 4 配位（平面四配位型）となっている。Tokura らはこれらの構造上の特徴を多くの銅酸化物超伝導体について整理することにより、超伝導が発現する CuO_2 層へ、それ以外の層（ブロック層とよばれる）が電荷（電子および正孔）供給体となって、キャリアがドーピングされていると考えた [3]。

また、これらの構造的特徴から容易に類推されるように、銅酸化物超伝導体は非常に二次元性の強い系となる。

次に 2-4 の、物性について概観する。高温超伝導が発見される以前の超伝導（単体や合金系など）は、Bardeen, Cooper, Schrieffer によるいわゆる BCS 理論 [4] によって微視的な面からよく理解され、Ginzburg-Landau 理論などの現象論 [5] を定量的に説明した。この BCS 理論による超伝導発現機構を要約すると次のようになる。高温でフェルミ液体状態にある電子系に引力相互作用（具体的には電子-格子相互作用の二次の項）が存在すると、ある転移温度（ T_C ）以下でフェルミ状態が不安定になり、二つの電子が対（クーパー対と呼ばれる）になって Bose-Einstein 凝縮を起こし、超伝導となるというものである。銅酸化物高温超伝導体においても、 T_C が電子-格子相互作用の大きさから見積もられる上限値（約 30K）に比べて非常に高いこと、および擬二次元的異方性を有するという 2 点を除けば、超伝導状態のマクロな性質は従来のものとそれ程異ならない。すなわち、Ginzburg-Landau パラメーター $\kappa = \lambda/\xi$ （ λ は侵入長、 ξ はコヒーレンス長）が非常に大きい（ > 100 ）第 II 種超伝導体とみなせる [6, 7]。したがって問題となるのは、超伝導状態のミクロな性質、換言すると、高温超伝導の発現する機構がどのようなものであるか、ということになる。

銅酸化物高温超伝導体の発現機構に関連して最も特徴的なのが、上の 2 で述べた、スピン $s = \frac{1}{2}$ の反強磁性絶縁体相が母体となっていることである。この反強磁性相は、Cu3d 電子同士の強い電子相関によるもので、そのバンド構造を模式的に表わすと図 1.2 のようになっていると考えられている。電子の多体効果の現われである電子相関の問題は、磁性や金属-絶縁体転移など古くから重要な問題として認識されていたが、この高温超伝導やあるいは 4f 電子系における重い電子系の発見によって、改めてその重要性がクローズアップされた。

さらに上の 3 で述べたように母体となる反強磁性相から超伝導相を経て金属相に至るまで、キャリアーの濃度が統一的なパラメーターとして物性が変化している。ホールドーピング系である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系 [8] と、電子ドーピング系である $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 系 [9] のキャリアー濃度による電子状態図を図 1.3 に示す [3]。他の銅酸化物超伝導体についても、同様な電子状態図が成立すると考えられている。特に、図 1.3 の超伝導を示す組成の高温部にある常伝導状態においてフェルミ液体的描像とは異なる様々な異常な物性が観測される。例えば、低温から高温まで電気抵抗が温度に比例すること [8, 10, 11] や Cu サイトの核磁気共鳴における $T_1 T = \text{const.}$ という Korringa 則（ T_1 はスピン格子緩和時間）が成立しないこと [12-14] などがあげられ、発現機構を解明する鍵の一つであると考えられている。

銅酸化物超伝導体がこのような状態図を示すことや T_c 以上で異常な物性を示すことが、発見以来すぐに認識され、それに基づいて発現機構に関する様々な理論が提出されているが、膨大な実験結果を満足に説明できるものは未だに得られていない。理論的な取り扱いを困難にしている主な原因は、図 1.3 のように、キャリアー濃度を変化させるだけで強い電子相関の極限である反強磁性状態から電子相関の弱い金属的な状態まで変わることであり¹、これら 2 つの極限を統一的に扱うことが非常に困難であるためだと思われる。したがって、超伝導発現機構に対するアプローチの方法として、キャリアー濃度ゼロの反強磁性絶縁体から出発する強相関の立場からのモデルと、キャリアーが過剰に導入された通常のフェルミ液体から出発する弱相関の立場からのモデルと大きく 2 つに分かれる。

2 次元反強磁性絶縁体を基底状態とした強相関からの理論研究は、高温超伝導発見当初から活発に行われた。その契機となったのは、2 次元反強磁性絶縁体にホールが導入されるとスピン-重項が互いにペアを組む相手を変えていくような量子スピン液体状態が実現するのではないか、という指摘が Anderson によってなされたことにある [15]。このスピン液体状態は一般に RVB (Resonating Valence Bond) 状態と呼ばれる。これに基づいて、2 次元反強磁性状態にキャリアーが導入された状態を様々なハミルトニアンで表わし、第一原理的に種々の物理量を計算するモデル研究が盛んになった。[16, 17]。これらのいわゆる強相関モデルが盛んに研究されるようになった理由として、

1. 多くの酸化物高温超伝導体に対して、キャリアー濃度ゼロの反強磁性絶縁体が母体物質として存在し、強相関の極限として考えられること。
2. 中性子散乱 [18]、核磁気共鳴 (NMR) [19] など多くの実験結果により、キャリアーが導入されて超伝導を示す組成においても反強磁性スピンの揺らぎが存在することが明らかになったこと。
3. 高温超伝導体の異常な振る舞いの一つであり、また通常の金属、すなわちフェルミ液体の描像とはかけ離れている現象の一つで、広い温度範囲にわたって電気抵抗が温度に比例することが、RVB 理論の予想と一致したこと [20]。

などが挙げられる。しかしながら、これらのモデル研究では計算を行う上で乱雑位相近似法 (Random Phase Approximation, RPA) が一般に用いられるが、中性子散乱や NMR などの微視的な実験が進むに連れ、スピン帯磁率などの結果が RPA による計算と定量的に一致しないことが次第に明らかとなった。これについては、t-J モデルなど

¹ 実際に図 1.3 のすべての状態が、一つの系で現われるのはそれほど多くない。これについては後述する。

の出発となるモデルが悪いのか、モデルはよいがRPA などによる近似計算方法が悪いのか [21] 現在のところ明確ではないようである。

一方弱相関の立場からの代表的なものとして、Moriya らによる SCR(Self-Consistent Renormalization) 理論を用いた研究がある [22,23]。これは、2次元遍歴電子反強磁性体を高温酸化物超伝導体のモデルとし、 T_C を初めとする種々の物理量を SCR 理論を用いて求めようとする方法である。SCR 理論ではスピンのゆらぎとそれを繰り込んだ熱平衡状態が自己無撞着に求められ、弱い強磁性金属の有限温度で見られるキュリーワイス則など、RPA を含む平均場理論では導き出せなかった有限温度における遍歴電子磁性体の実験結果が非常によい精度で再現された [24]。

高温酸化物超伝導体においても、反強磁性絶縁体にキャリアをドーピングしていくと、電子間のシャヘイ効果により電子相関が弱められて、ネール点が急激に減少し金属的になる。もちろん上に述べたように、長距離磁気秩序が消失しても反強磁性スピンのゆらぎは残っているが、Moriya らはこの反強磁性スピンの揺らぎは必ずしも強相関の極限であることを意味しているのではないと考え、弱相関からの立場を有益であるとした。この SCR による計算では、NMR など得られた結果や、電気抵抗の温度に比例する結果などが、無理のない範囲のパラメーターで再現されている [23]。また、ミクロなモデルから出発せずに動的スピン帯磁率 $\chi(q, \omega)$ の現象論的な式を仮定し、NMR の諸結果を矛盾なく再現しようとする研究もある [25]。しかしながら、まだ説明不可能な高温超伝導体の実験結果は数多くあり、強相関 弱相関双方から現在も活発な研究がなされている。

1.1.2 固体化学からのアプローチ

このように酸化物高温超伝導体の発現機構についての理論研究は現在でも混沌とした状況にあるが、実験研究はほぼ全ての物質について細かく行われ、得られる知見もかなり蓄積されてきた。特に物質科学の立場からは、元素置換 添加や酸素不定比性を利用して、キャリア濃度を変化させることによって反強磁性相 超伝導相 常伝導金属相と連続して変化するという統一的な描像のもとに物質の合成 開発が行われてきた。

しかし $\text{La}_{2-x}\text{ACuO}_4$ ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$) のように固溶系として3つの相が得られるのはまれで、各物質について見れば、元素置換や組成の不定比性を利用したキャリア濃度の変化には限界がある。例えば代表的な酸化物高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系では $y=6$ の反強磁性相から $y=7$ の超伝導相までしか得られない。また、元素置換を行った試料についてのキャリア濃度を評価するためには、置換元素の価数や酸素不定比性

などを正確に見積もらなければならない。したがって置換原子種が多くなればなるほど、キャリア濃度の見積りはより困難になり、その系での本質的な物性の評価には適当ではない。さらに、超伝導が発現する CuO_2 層から離れたサイトを置換することによって高温超伝導体の物性が変化しているため、 CuO_2 層には影響しないという見方が支配的であるが、実際には置換によるランダムポテンシャルが CuO_2 層にかなり影響を与えていると考えられる [26]。このように元素置換による固溶系などの試料では、巨視的に単相の試料であっても微視的に見れば構造 組成の揺らぎが必ず存在する。特に銅酸化物高温超伝導体の超伝導性に関して、1.1.1 節で述べたようにコヒーレンス長 ξ が非常に短いので、バルクとして試料がある温度 T で超伝導を示しても、その化合物として本質的に $T_c = T$ の超伝導体であるとするには、十分に試料の固体化学的評価を行わなければならないのは明らかである。

1.2 本研究の背景および目的

本研究では前節で述べたような立場から、酸化物高温超伝導体の中で、固体化学的評価が十分に行われていない Bi 系超伝導体および Y247 系超伝導体に着目し、組成の不均一性をできるだけ排除した試料を合成し、各々の系について巨視的および微視的な物性測定を行って、高温酸化物超伝導体について有益な実験的知見を得ることを目的とする。次に各系について述べる。

1.2.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) 相

1.1.1 節で述べたように、Bi 系酸化物超伝導体は Bi2201 相、Bi2212 相、Bi2223 相の 3 つの超伝導相が知られている。図 1.1 に見られるように、 CuO_2 層の上下の酸素配置が異なるとともに T_c も各相で異なっており、それぞれ 10~20K、80~90K、110~120K とされている。この Bi 系においても種々の元素による置換、添加効果が調べられている。例えば銅酸化物超伝導体の中で Bi 系だけに特徴的な変調構造が、Bi サイトを Pb で置換することにより抑られることや、種々の元素置換による T_c の変化や臨界電流密度 J_c の向上など、数多くの研究がなされてきた。

上の 3 つの相の中で最も T_c の低い Bi2201 相は、従来の研究において主に空気中での固相反応によって合成されていた。その際、カチオン組成比を $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ の組成式で $0.1 < x < 0.6$ の範囲で不定比にしたり、あるいは Bi サイトを Pb などの元素で置換するなどして単相が得られていた [27-35]。我々は以前、30 気圧の酸素圧下で熱処理を行うことによって、 $x=0$ の定比組成でも単相試料が得られることを見出した [36]。

この高酸素圧下で得られる定比カチオン組成を持つ Bi2201 相（以下定比 Bi2201 相）の酸素量は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の組成式で $\delta = 0.5$ 程度であり、この過剰酸素によって過剰にホールが導入され、4.2 K まで金属的電気伝導性を示して超伝導を示さない。この金属相を窒素気流中で熱処理を行うと、過剰酸素量が減少し、 $T_c=15\text{K}$ の超伝導体となる。ところが、さらに窒素気流中での熱処理の温度を上げて、過剰酸素量をさらに減少させようとする試料が分解してしまうことが明らかとなった。すなわち窒素気流中程度の酸素分圧下（ $\sim 10^{-3}\text{Torr}$ ）において、定比 Bi2201 相が熱力学的に不安定であると考えられる。しかしながら物質の酸素不定比性は、熱平衡にあるときの雰囲気、すなわち酸素分圧と温度によって制御することができる。したがってより低酸素分圧での熱処理により $\delta = 0$ の Bi2201 相が得られる可能性がある。数多くある銅酸化物超伝導体の中でも、酸素量変化だけによって、3つの電子状態（反強磁性相、超伝導相、金属相）が得られた例は報告されていない。したがってこの定比 Bi2201 相において、反強磁性絶縁体相を得ることができれば、様々な物性のキャリアー濃度依存性を検証する上で非常に興味深い。

本研究では上のような背景のもとに、1.1.2 節で述べたような元素置換によるランダムポテンシャルの影響を避けるために、カチオン組成を定比に固定した Bi2201 相を対象とした。まず試料作成時における酸素分圧を調整して種々の酸素量を持つ定比 Bi2201 相の合成を行った。その結果、低酸素分圧下（ $\sim 10^{-30}\text{Torr}$ ）での熱処理（ $\sim 350^\circ\text{C}$ ）により過剰酸素量 $\delta = 0$ の絶縁体相が得られることが明らかになった。したがって定比 Bi2201 相において、酸素量の変化のみによって、絶縁体相 超伝導相 常伝導金属相が得られたことになる。多種の銅酸化物超伝導体の中でも、酸素量の変化だけでこれら3つの相が得られたのは初めてである。カチオンの組成比が定比であり、置換元素を用いない最大の利点は、元素の化学的な価数評価が各元素ごとに容易に分離して行えることである。したがって、図 1.3 に見られるような電子状態の変化を引き起こすとされるキャリアー濃度を、この Bi2201 相において精密に決定することができる。

そこでこの定比カチオン組成を持つ Bi2201 相について、本研究の目的をまとめると次のようになる。

1. 種々の熱処理による合成条件を整理し、合成された各相の試料評価を行う。また、Bi 系特有の変調構造の酸素量依存性など、熱処理による構造の変化を調べる。
2. 酸素量、Bi の価数を電気化学的な手法を用いて正確に測定し、各相の Cu の平均価数を決定し、平均のキャリアー濃度を見積もる。
3. 帯磁率測定および電気抵抗測定により、各相の超伝導性や、電気伝導性などのマクロな物性を測定し、酸素量およびキャリアー濃度依存性を調べる。
4. 核磁気共鳴を用いて、得られた各相の銅サイトの微視的な電子状態を調べる。特

に本研究で初めて合成された $\delta = 0$ のBi2201相において、反強磁性長距離秩序の有無の確認を行う。

5. 3,4 で得られた定比 Bi2201 相の巨視的および微視的な物性を他の銅酸化物と比較し議論する。

1.2.2 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (Bi2212) 相

Bi2212 相は、図 1.1(b) に見られるように、Cu サイトは酸素によって 5 配位された構造をもち、2 枚の CuO₂層が単位となっている。この系では、物質開発の観点から高い T_Cをもつ試料を得ることを目的として、カチオンサイトを様々な元素で置換した試料が作成されてきた。主なものをあげると、Bi サイトを Pb で置換した系 [29,37]、Ca サイトを Y で置換した系 [29,37,38]、カチオン組成比をずらした系 [39,40] などがあり、85~90K の T_Cが得られている。しかしながら、定比カチオン組成で高い T_Cを得ようとする試みは、これまでいくつか行われてきたが [37,38,41-44]、置換系ほど高い T_Cを得たという例がなかった。また、元素置換した系での超伝導転移はブロードであり、超伝導体積分率も Y123 相などと比較するとかなり小さいことが知られている。したがって、Bi2212 相の基本的な物性を調べる上で、組成の不均一性をできるだけ排除した、良質の試料を作成する必要があると考えた。

そこで本研究では、まず定比カチオン組成を持つ Bi2212 相（以下定比 Bi2212 相）の良質な試料を得るための合成条件（温度、酸素分圧、熱処理の過程）を詳細に検討した。得られた試料について試料の評価および構造解析を行い、電気抵抗率、交流帯磁率などマクロな物性を測定により、それらの酸素量依存性を明らかにし、Bi2201 相や他の銅酸化物と比較検討を行うことを目的とした。

1.2.3 Y247 相

Y 系酸化物超伝導体には Y₂Ba₄Cu_{6+n}O_y ($n = 0,1,2$) という組成式で表わされる 3 つの相が知られており、そのカチオン組成比にしたがって Y123 相 ($n = 0$)、Y247 相 ($n = 1$)、Y124 相 ($n = 2$) と呼ばれる。それらの化合物の結晶構造を図 1.4 に示す。

Y123 相の構造は、ABO₃の組成式を持つペロブスカイト構造を基本としており、A サイトに Y 原子と Ba 原子が 1:2 の割合で規則的に配列し、B サイトに Cu 原子が入る。この Y123 相には Cu 原子のサイトが 2 つ存在する。まず図 1.4(a) において 4 つの酸素によって配位されている Cu は、 $\delta = 0$ のとき b 軸方向に O-Cu-O のチェーンを形成している。以降この Cu-O 鎖をシングルチェーンと呼ぶ。Y123 相の酸素不定比性

はこのチェーン状の酸素の欠損によって生じ、合成時の温度や平衡酸素分圧によって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の組成式において、 $0 \leq \delta \leq 1$ の範囲で変化する。それに対して5つの酸素によって配位されている Cu サイトは、超伝導発現の舞台とされるいわゆる CuO_2 層を形成する。図 1.5 に示すように、 T_C は $\delta = 0$ において最高値 93K を示し、 δ が増加していくにしたがって T_C は減少し、ほぼ $\delta = 0.2$ で超伝導は消失する。1.1.2 でも述べたように、 $\delta = 0$ では、ネール点 (T_N) が約 500K の反強磁性絶縁体である。

次に Y124 相の構造は、図 1.4(b) にあるように Y123 構造におけるシングルチェーンが、2 本ずつ組になっている。以下、この b 軸方向の $[\text{Cu-O}]_2$ 鎖をダブルチェーンと呼ぶ。ダブルチェーンにおける酸素の不定比性はほとんどないため、Y124 相の組成式はほぼ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ となる。この Y124 相の T_C は 80K である。Y124 相ではダブルチェーンによる c 面内での位相のずれにより、c 軸長は Y123 相の約 2 倍になっている。また本論文では、シングルチェーンおよびダブルチェーンにある Cu を Cu(1) サイト、 CuO_2 層の Cu を Cu(2) サイトとする。

Y247 相は、Y123 相と Y124 相 (の半ユニットセル) が交互に積層した構造を有し、シングルチェーンとダブルチェーンが c 軸方向に交互に並んでいる [45–48]。この系における酸素不定比性も Y123、Y124 相と同様シングルチェーンにおいてのみ見られ、組成式は $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$) となる。

Y247 相 $\delta = 0$ における T_C は、この相の発見当初は T_C は 60K 前後であるとされていたが、試料を合成する際のクエンチを急激に行うと、 T_C が 90K 前後の試料が得られるという報告がなされ、現在においても Y247 相の T_C について議論は分かれている [49–52]。これら異なった T_C をもつ Y247 相は、ほぼ同じ酸素量を持ち、さらに X 線回折などによっても区別されない。従って、これらの T_C の違いは微視的な構造の違いに起因するものと考えられる。

近年、これらの 2 つの T_C をもつ Y247 試料について、電子顕微鏡による構造観察を行った結果が報告されている [53, 54]。これらの報告では、Y247 構造におけるシングルチェーンとダブルチェーンが無秩序に配列すること (スタッキングフォルト) が、 T_C を低くしている原因であると結論している。しかしながら、このスタッキングフォルトが T_C の低下の原因であることは、容易には推察されない。これは次のように考えればよい。図 1.4 から明らかなように、Y247 構造を Y123 と Y124 (の 1/2 ユニットセル) の積層構造であるとみなすことができるので、このスタッキングフォルトにより、Y123 あるいは Y124 からなる 2 つの超伝導体のマイクロドメインが生じると考えられる。Bando らによる薄膜における実験 [55, 56] や、高温超伝導における非常に短いコヒーレンス長を考えると、数ユニットセル程度のドメインでも超伝導を示す可能性がある。したがって、Y123 や Y124 のマイクロドメインが T_C の低下につながるという

のは自明ではない。

また、Sternらは核磁気共鳴を用いて、95Kの T_C をもつY247相におけるCuの微視的な状態を観察している [57–59]。特に2重スピン共鳴の手法を用いて向かい合った2つの CuO_2 層間の相互作用の存在を明確に示している [59]。したがって、核磁気共鳴を用いて T_C の違う2つの試料の微視的な電子状態を比較するのは非常に興味深い。そこで本研究では、2種類の合成方法を用いて異なった T_C をもつY247相を合成し、微視的な構造および電子状態を観察することによって、その T_C の違いの原因を解明することを目的とする。予備的な結果は文献 [60] にて報告した。具体的には次のようにして研究を行った。

1. 通常の固相反応法および錯体重合法を用いて異なった T_C をもつY247相を合成し、それらの試料評価を行う。得られた試料の熱処理の条件を変えることにより、種々の酸素量を持つ試料も合成する。
2. 得られた試料について交流帯磁率測定を行い、それらの試料の超伝導性を評価する。また電気抵抗測定も行って、マクロな物性を評価する。
3. 電子顕微鏡に用いて、スタッキングフォルトやマイクロドメインを直接観察することにより、ミクロな構造の違いを調べる。
4. 銅原子核の核磁気共鳴を用いて、銅原子のミクロな環境（銅原子核における電場勾配）を調べ、理想的な構造から見積もられた計算結果と比較することにより、微視的な構造を評価する。
5. 得られた結果をもとに2種類のY247相の T_C の違いの原因を明らかにし、微視的な構造や電子状態との関連を議論する。

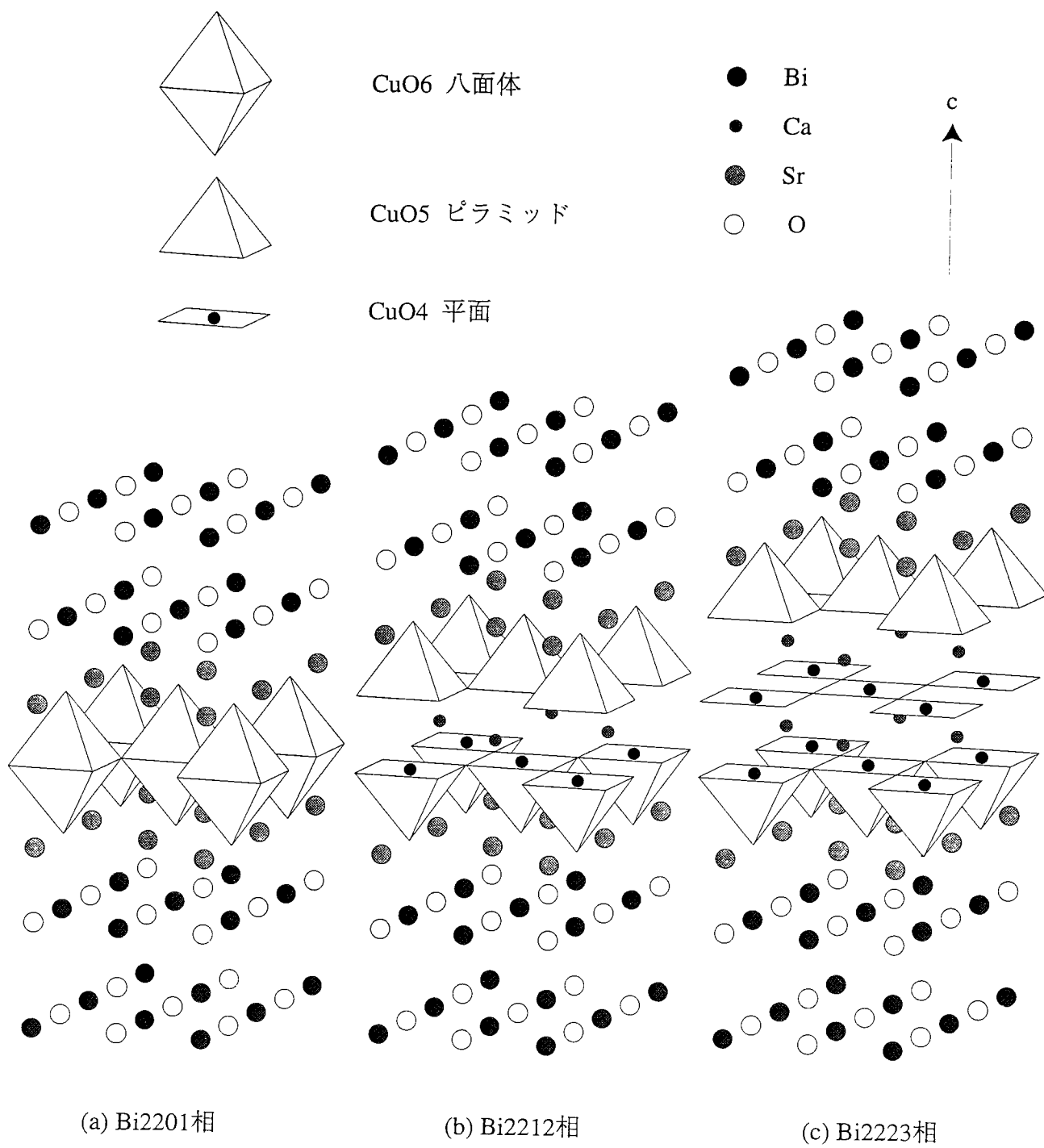


図1.1 Bi系超伝導体の結晶構造

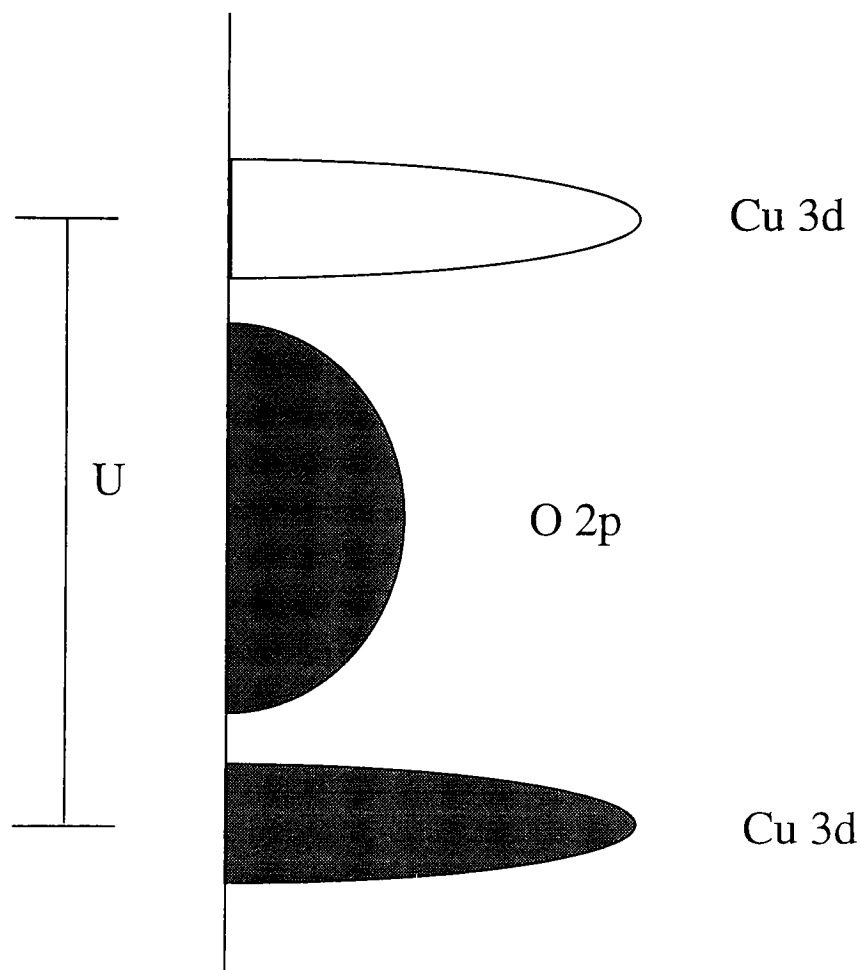


図1.2 反強磁性相の模式的な電子構造

Cu3d(x^2-y^2)軌道が強い電子相関 U により、分裂する（ハバードギャップ）。酸素の2p軌道はその中間に位置する。したがってホールは02pバンドに導入される

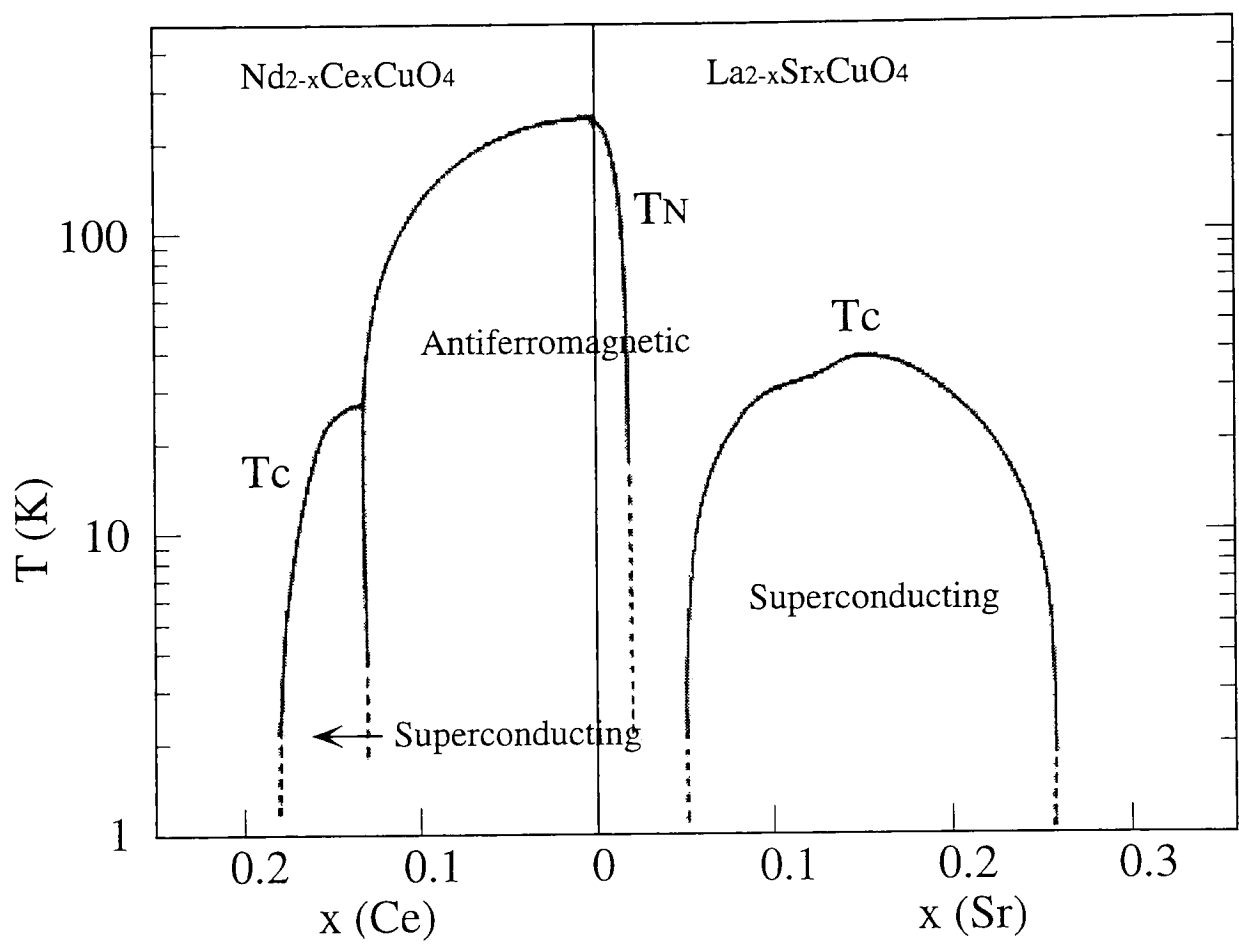


図1.3 銅酸化物高温超伝導体の電子状態図

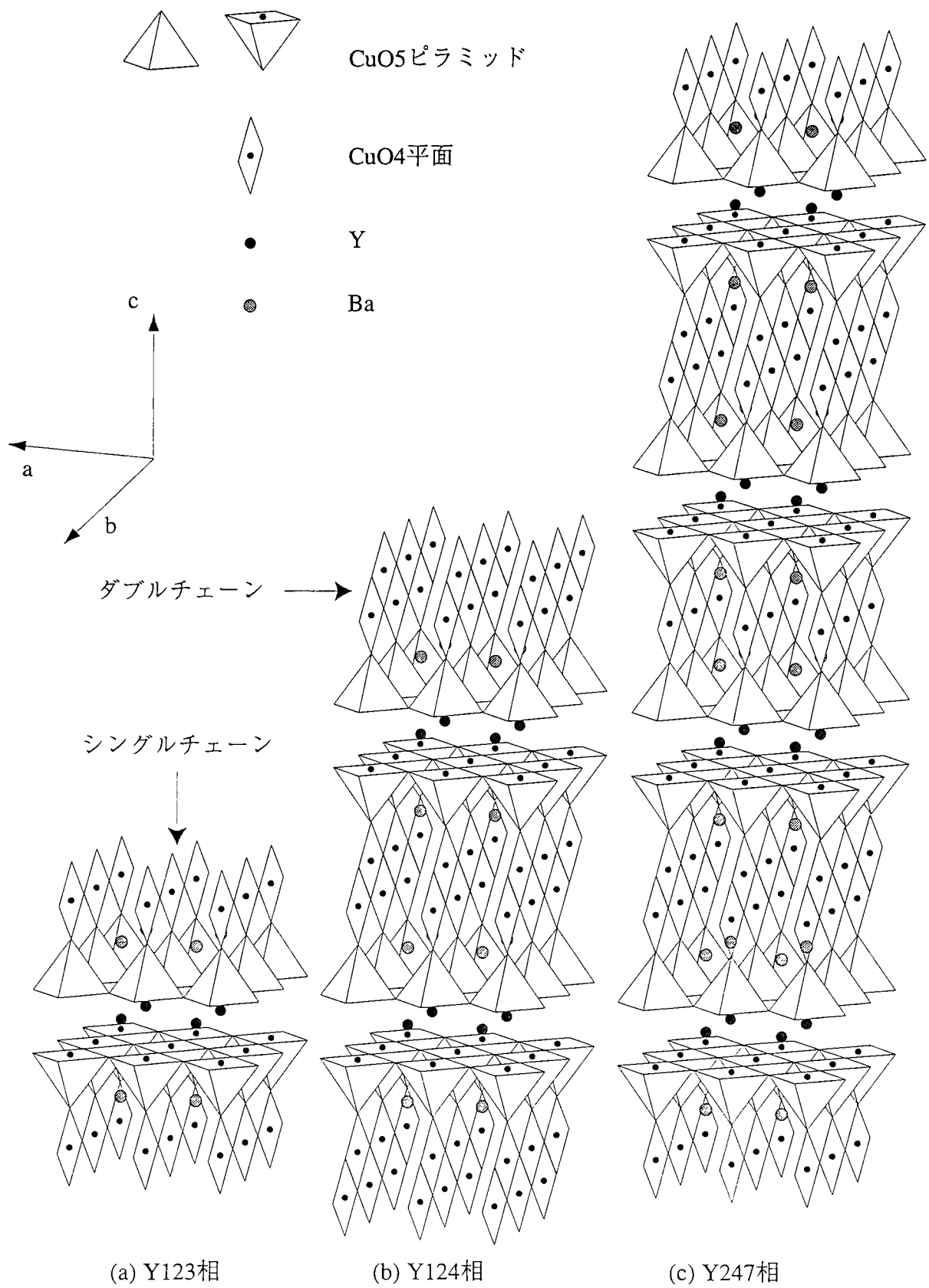


図1.4 YBCO系の結晶構造

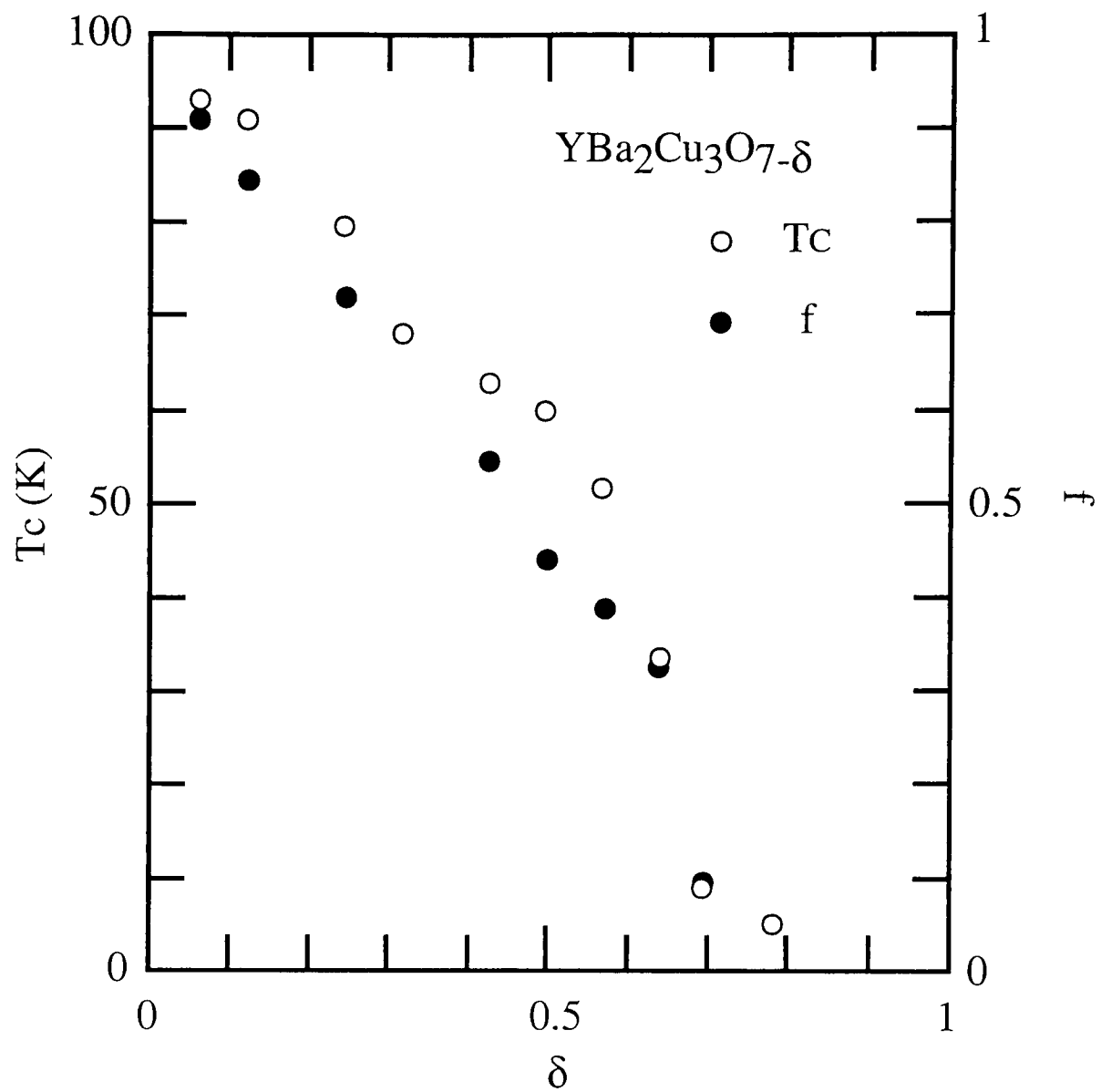


図1.5 Y123相の T_c および体積分率 f の酸素量依存性

第2章 実験方法

2.1 試料合成法

2.1.1 Bi2201 相

試料の合成は通常の固相反応法を用いて行った。熱処理の過程は図 2.1 にまとめて示してある。原料として純度 99.99 % 以上の Bi_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および CuO の粉末試料を使用した。まず、これらを所定の割合で混合した後ペレット状に加圧成型し、空气中 700 °C で 24 時間仮焼を行う。 SrCO_3 ではなく $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を出発原料として用いる理由は、空气中において $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の方がより低温（約 400~500 °C）で分解するため、仮焼温度を低くしてカチオンの組成比のずれをより押さえることができるからである。仮焼後、再度粉碎、混合、およびペレット成型を行い、透明石英管の中に試料を酸素ガスと共に封入し、酸素圧 30 気圧 840 °C で 2 日間熱処理を行う。石英管を封じる際には内部圧を減圧（1 気圧以下）にする必要があるので、図 2.2 に示すように真空ラインに酸素を導入し、それを液体窒素によって酸素を液化した後ガスバーナーを用いて封じた。石英管への圧力調整および具体的な手順は以下に示すとおりである。

- 石英管容積比の計算

1. バルブ 1,2 を開け、Chamber および石英管内を真空ポンプで十分排気する。
2. バルブ 1,2 を閉じ、バルブ 3 を開けて酸素ガスを導入する。そのときの Chamber 内の圧力計 P の読みを P_1 とする。
3. バルブ 3 を閉じた後、バルブ 1 を開けて Chamber 内の O_2 ガスを石英管の中に導入する。そのとき圧力計 P の読みが P_2 に下がる。
4. したがって、Chamber と石英管を合わせた全体積 V と、封じた後試料室となる石英管の内容積 v の比は P_1 および P_2 より、

$$\frac{V}{v} = \frac{l}{L} \frac{P_1 - P_2}{P_1}$$

と表わせる。

- 石英管内圧の計算

ガスバーナーで封じる前に導入する圧力を P_3 、液体窒素温度での酸素の蒸気圧を P_4 (～160mmHg) とすると、酸素を液化して封じた後の石英管内の室温での

圧力 P は、上で求めた容積比を用いて、

$$P = (P_3 - P_4) \frac{V}{v} + P_4$$

となる。

- 酸素の導入手順

1. バルブ 1,2 を開けて Chamber および石英管内を排気する。
2. バルブ 2 を閉じた後、バルブ 3 を開けあらかじめ計算して求めた圧力 P_3 になるまで、酸素ガスを導入する。
3. バルブ 3 を閉じた後、試料部分を液体窒素で冷却する。ここで、Chamber 内および石英管内の酸素ガスは試料部で大部分液化され、Chamber および石英管の中には蒸気圧 P_4 の酸素ガスが残る。
4. 圧力計が P_4 を示すのを確認した後、ガスバーナーで封じる。

実際には大まかに試料の体積や、熱処理時に試料が吸収する酸素量も考慮に入れて P_3 を求めた。840 °C で 30 気圧の場合、石英管の大きさにも依存するが、おおよそ P_3 は約 400mmHg、 P は約 8 気圧であった。また高温における石英管の破裂を防ぐために、図 2.3 の様に二重に封入し、試料のある内管の内部圧を 840 °C で 30 気圧（室温で約 8 気圧）、外管の内部圧を 15 気圧（室温で約 4 気圧）になるよう調整した。試料が石英管と反応しないよう、試料を金箔で覆ってから封じた。この熱処理により、空気中での固相反応では得られない定比カチオン組成の Bi2201 相が得られる。

3.2 節で後述するように、ここで得られた Bi2201 相の過剰酸素量 δ は 0.5 ± 0.1 である。この酸素量をさらに減少させるために、図 2.1 に示したように純度 99.999 % の窒素気流中 650 ~ 700 °C でアニールを行った。アニールを行った時間は 24 ~ 36 時間である。この熱処理によって過剰酸素量 δ を 0.1 程度まで減少させることができるが、700 °C より高温で熱処理を行うと試料が分解するため、窒素気流中程度の酸素分圧下ではこれ以上酸素量を減少させることができない。そこでさらに酸素量を減少させるため、Ti 粉末を酸素ゲッターとして熱処理を行った。図 2.4 に示すように石英管に試料とともに Ti 粉末を封じ、試料部分を 350 °C、Ti 部分を 800 °C となるようにし、3 日間アニールを行った。これによって $\delta = 0$ の試料を合成することが可能となった。

2.1.2 Bi2212 相

Bi2201 相と同じく試料の合成は固相反応法を用いた。熱処理の過程は図 2.5 にまとめて示す。出発原料として純度 99.99% 以上の Bi_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCO_3 、 CuO の粉末試料を所定の割合で混合し、ペレット状に加圧成型して空気中 600 °C で 24 時間仮焼

をする。次に試料を水素気流中 250 °C で 24 時間熱処理をする。この熱処理により、一旦、試料は還元 分解されるが、非常に粒子の細かいプレカーサーとして得られる。このプレカーサーは、非常に反応性に富んでおり、後の熱処理で単相の試料を得るのに必要不可欠である。この後、再度混合、およびペレット成型を行い、酸素 0.2% 窒素 99.8% 気流中（市販の酸素 1% 窒素 99% 混合ガスと純度 99.999% の窒素ガスをガス混合器を用いて 1:4 の割合で混ぜる）785 °C で 2 日間熱処理を行い、約 100 °C/min の速度で急冷する。4.2 節で後述するように、ここで得られた Bi2212 相の過剰酸素量 δ はクーロメトリー法により 0.6 ± 0.1 と決定された。Bi2201 相と同様に酸素量を減少させるため、窒素気流中での熱処理および Ti 粉末を酸素ゲッターとして用いた熱処理を行った。

2.1.3 Y247 相

Y247 相の合成は次に述べる 2 種類の方法を用いた。1 つは、通常の固相反応法を用いたもので、その熱処理の過程をまとめたものを図 2.6 に示す。出発原料として、純度 99.99% の Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO を用い、まず空气中 900 °C で 24 時間仮焼を行う。仮焼後、試料を粉砕、混合、およびペレット成形して空气中 900 °C で保持するという熱処理を数回繰り返して、Y123 相と CuO の 2 相共存試料を得る。次にこの複合試料を水素気流中 250 °C で 24 時間熱処理を行う。Bi2212 相と同様、この熱処理により試料はいったん還元 分解され、粒径の非常に細かいプレカーサーが得られ、後の熱処理で単相試料を得るのに不可欠の処理である。次に、粉砕、混合、ペレット成形後、石英管の中に酸素とともに封入し、5~10 気圧 950 °C で 48~72 時間熱処理した後、水中へクエンチをする。これによって単相の Y247 相を得ることができる。この熱処理の条件は Karpinski らによる状態図（図 2.7）[61] を参考にして決定した。この図から明らかのように、低温では Y124 相が安定なので熱処理後の急冷が必要不可欠である。得られた試料の酸素量は $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ の組成式で、 δ が約 0.1 程度である。 δ がほぼ 0 に近い試料を得るために、高純度酸素気流中 300 °C で熱処理を行い、また $0.1 \leq \delta \leq 1$ の試料を得るために、高純度窒素気流中 400~600 °C で熱処理を行った。

もう一つは錯体重合法とよばれる方法で、Y, Ba, Cu のクエン酸錯体を重合したプレカーサーを用いる。クエン酸塩の状態で重合されるので、カチオンが非常にミクロに混合されることが期待される。この方法のフローチャートを図 2.8 に示す [62]。この方法で特徴的なのは、上の固相反応と違って最終的に 1 気圧の酸素気流中での熱処理により単相試料が得られていることである。

2.2 試料・構造の評価

作製した試料の相同定は、粉末 X 線回折法により行った。X 線発生装置は (株) 理学のローター型ユニット (RU-3L) で、通常の測定は出力を 40kV-80mA、または (株) マックサイエンス社のローター型ユニット (M18X22F) で、通常の測定は 40kV-350mA にて行った。両発生装置とも、ターゲットは Cu を使用してその特性 X 線を発生させ、さらにカーボン単結晶のモノクロメーターによって単色化された $K\alpha$ 線を回折線として用いた。回折線の計数は、カウンターをステップスキャンさせて行った。通常の測定ではステップ幅は 2θ (回折角) で 0.02° 、各ステップで 1 秒間 (RU-3L) または 0.1 秒間 (M18X22F) 保持した。一般に $K\alpha$ 特性 X 線は、強度比が 2:1 の $K\alpha_1$ (1.540562 \AA)、 $K\alpha_2$ (1.544390 \AA) 線からなりモノクロメーターでは分離できない。従って得られた回折パターンから数値的に $K\alpha_2$ 線による寄与を除去したパターンを用いて、各指数のピークを分離した後、最小二乗法により格子定数を決定した。

また試料の酸素量の温度変化や熱特性を調べるために、熱重量分析 (TG) および示差熱測定 (DTA) を行った。装置は (株) マックサイエンス社の TG-DTA2010S を用いた。昇降温の速度は $10\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空气中、窒素気流中、酸素気流中および窒素 酸素混合気流中で測定を行った。

2.3 酸素量および Bi 価数の測定

酸素量および Bi 価数の測定はクーロメトリー法を用いて行った。クーロメトリー法とは酸化還元滴定法の一つで、電気化学的に溶液中の特定のイオンを酸化または還元し、それに要した電荷量からイオン量を決定する方法である。溶液の電位をモニターすることにより当量点を決定できるので、ヨードメトリーなど溶液の色の变化などで判断する通常の当量点の決定法より、より正確に行うことができるという利点を持つ。また定電流 ($3\sim 5\text{mA}$) を用いて電解を行うため、電荷量は適定に要する時間に比例するので、滴定誤差をかなり軽減できる。この方法は Kurusu らによって、銅酸化物高温超伝導体の価数評価に用いられた [63]。本研究では彼等の方法および関連する文献 [64, 65] を参考にした。クーロメトリー法の基本的な原理は、付録 A で述べる。以下では実験に用いた装置と実験手順を述べる。

2.3.1 装置

本研究で用いた装置全体の概略図を図 2.9 に示す。試料の酸素量の定量の際は、空気中の酸素と還元剤の反応を未然に防ぐために装置全体を無菌ボックスの中にいれ、窒素ガスで十分に置換してから測定を行った。指示電極は 1mmφ の白金線をガラス管の中に封じたものを自作して用いた。参照電極は Horiba 製、2060A-10T 標準形塩化銀比較電極を用いた。電位測定は Keithley 製 Digital Multimeter TR6845 を使用した。定電流電源は扶桑製作所製のガルバノスタット Model1106 を用い、電極反応は 10mm × 10mm の白金電極にて行った。

2.3.2 実験方法

実験方法の流れを以下に記す。

1. 準備

試料（約 100mg）、還元剤（約 10mg、測定用及びプレタイトレーション用）を秤量する。酸素量測定の場合は還元剤として CuCl を用い、Bi 価数測定の場合は $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いる。秤量後、電解液をいれたセルとともに無菌ボックスの中にいれて 30 分～1 時間ほど窒素ガスで置換を行う。

2. プレタイトレーション

還元剤のみを電解セルの中にいれて充分攪拌した後、定電流電解を行う。当量点電位に達したら電解を停止する。当量点電位は、参照電極に対して酸素量測定の場合は +400mV、Bi 価数測定の場合は +760mV とした。この操作により、還元剤および試料や本測定用の還元剤と反応するような不純物がほぼすべて酸化された状態になる。

3. 純度測定

正確に秤量した還元剤（ x_1 mg、分子量 M_r ）のみを電解液の中に溶かし、電解を行う。この電解に要したクーロン量が正味の還元剤の量だと考えて、電解に要した時間（ t_1 sec）から還元剤の純度（ p ）は次のようになる。

$$p = \frac{M_r}{x_1} \frac{It_1}{F} \quad (2.1)$$

F はファラデー定数 (9.649×10^4 C/mol) である。 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いる場合、水和数 n も含めた値を純度とする¹。

4. 本測定

正確に秤量した還元剤 (x_r mg、分子量 M_r) を電解液に溶かした後、試料 (x mg、式量 M) を溶かして、電解を行う。この電解に要した時間 t から試料の酸素量および Bi の価数を次のように決定する。

まず、酸素量測定の場合を述べる。試料中の過剰ホール (e^+) と還元剤 CuCl の反応は



となる。ここで、式量あたりの過剰ホール量を z とすると、Bi2201 および Bi2212 系の場合は、上の反応が起こるような溶液では Bi^{3+} が安定なので、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ の組成式あたりで $z = 2\delta$ 、また Y247 系では $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の組成式あたり $z = 2(1-\delta)$ と表わせるので、還元剤と反応した試料中の過剰ホール量を求めれば酸素量を決定することができる。実際には下のように試料と反応せずに残った Cu^+ の量を電解酸化により決定し、それから試料と反応した還元剤の量を求める (逆滴定の方法)。



この式 2.3 の電解に要した時間を t 秒とすると、(電解に要するクーロン量) = (最初に秤量した還元剤の量) - (試料中の過剰ホール量) の関係から

$$\frac{It}{F} = p \cdot \frac{x_r}{M_r} - z \cdot \frac{x}{M + 16\delta} \quad (2.4)$$

が成立するので、 δ を求めることができる。ここで、 I は電解に用いた定電流値 (mA)、 p は上で求めた純度、また M は $\delta = 0$ における式量、すなわち Bi 系では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ の式量、Y247 系では $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ の式量を表わす。したがって $A = px_r/M_r - It/F$ と置くと、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ の過剰酸素量 δ は

$$\delta = \frac{MA}{2x - 16A} \quad (2.5)$$

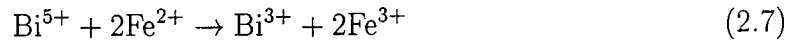
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ における δ は、

¹すなわち還元剤の式量 M_r が不定となるが、式 2.1 を 2.9 に代入すればわかるように、最終的に Bi の価数を求める際にキャンセルするので問題ない。

$$\delta = 1 - \frac{MA}{2x - 16A} \quad (2.6)$$

となる。

次に Bi 価数測定の場合を述べる。Fe²⁺は、Cu あるいは O 上の過剰ホールと反応しないことが知られており [63]、本研究でも YBa₂Cu₃O₇と反応しないことを確かめた。また溶液中の Bi⁵⁺とは次のように反応する。



したがって Fe²⁺を還元剤として用いれば、Cu と独立に Bi の価数を決定することができる。試料と還元剤を溶液中で反応させた後、電解によって余剰の Fe²⁺を Fe³⁺に酸化する。



したがって、秤量した FeCl₂ · nH₂O (分子量 M_r) の重量を x_r mg、Bi 系試料の重量を x mg とおくと、Bi の価数 (v_{Bi}) について酸素量決定の場合の式 2.4 と同様の関係式が成り立つ。

$$\frac{It}{F} = p \frac{x_r}{M_r} - 2(v_{\text{Bi}} - 3) \frac{x}{M'} \quad (2.9)$$

よって

$$v_{\text{Bi}} = 3 + \frac{M'A}{2x} \quad (2.10)$$

ただし、 M' は上で決定された過剰酸素量 δ を用いて得られる Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+ δ} の組成式の式量 ($M' = M + 16\delta$) である。

2.4 電気抵抗測定

電気抵抗測定は通常の実端子法を用いて行った。装置はチノー製の超伝導試料評価試験装置を用いた。試料の抵抗値によって、0.5～50mA の範囲で測定時の定電流値を適宜選んで行った。試料と測定端子の接続は市販の銀ペーストを用いた。測定は液体ヘリウム温度 (4.2K) から室温まで測定を行い、白金コバルト測温抵抗体を用いて検温した。

2.5 帯磁率測定

磁化率の測定は以下に述べる 3 種類の方法を用いた。

まず、低温での直流帯磁率は Quantum Design 社の超伝導量子干渉計 (superconducting quantum interference device; SQUID) を用いて行った。SQUID 磁束計はジョセフソン効果を利用した、磁束量子の単位とする非常に敏感な磁束計である。超伝導転移温度を測定する場合は 10Oe、その他の場合は 10kOe(=1T) の磁場下で測定を行った。また 2K~300K の温度範囲で測定を行った。

次に高温における直流帯磁率は磁気天秤を用いた。本研究で用いた装置の模式図を図 2.10 に示す。磁気天秤とは磁場勾配によって生じる力をねじり式天秤でとらえ、コイルにフィードバック電流を流すことによってバランスをとり、その電流値から試料の磁化を求めるという方法である。試料が十分小さく、試料の磁化 M であるとき、磁場勾配 ($\partial H/\partial z$) の下に置かれると試料は

$$F = M \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2.11)$$

の力を受ける。試料位置での H および $\partial H/\partial z$ の値はあらかじめ M のわかっている Ni 箔 (M 一定) および Gd_2O_3 ($M = \chi H$, χ 一定) を用いて測定する。本研究では 300~700K の温度範囲、5kOe(=0.5T) の磁場の下で測定を行った。また試料部を真空ポンプで排気しながら測定を行った。

さらに試料の超伝導性を評価する際、交流帯磁率測定も行った。装置は電気抵抗率測定と同時に測定が行えるチノーの超伝導試料評価試験装置を用いた。測定は Hartshorn-Bridge 法によって行った。図 2.11 に簡単な模式図を示す。ロックインアンプによって 270Hz の交流電流を 1 次コイル A に流して交流磁場を発生させると、試料が磁化することにより 2 次コイル B、C に起電力が生じるのでそれをピックアップして帯磁率を求める。コイル自身による起電力を防ぐために、B と C は同じ巻数で逆向きのコイルにする。本研究では測定は 4.2K から 300K まで行った。また試料部に生じる交流磁場の大きさは約 100mOe である。

上の 3 つの測定ではいずれも、粉末状の試料を用いた。これは特に超伝導特製を評価する際、焼結体などバルクの試料で測定を行うと、粒子間の弱結合により超伝導体席分率を過大に見積もってしまうためである。また交流帯磁率測定では特に粒子間の弱結合の効果をできる限り排除するため、粉末試料をパラフィンの中に浸したものを測定に用いた。

2.6 電子線回折および透過型電子顕微鏡観察

微視的な構造観察を行うために、電子線回折 (ED) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。いずれの測定も装置は (株) 日本電子製の JEOL100X および JEOL2010-F

を用いた。電子線の加速電圧は前者では100kV、後者では200kVであった。試料をあらかじめn-ブチルアルコール中で粉碎したものを、Cu メッシュの上に分散して観察した。

2.7 核磁気共鳴 (NMR、NQR)

測定原理は付録 B に記した。ここでは装置、および測定法を述べる。本研究での NMR 測定はいずれも外部磁場がないゼロ磁場の状態で、1.3K の温度で行った。したがって付録 B で述べるように、試料が長距離秩序を持たない場合、核四重極共鳴 (NQR) と呼ばれる。測定試料は表皮効果を抑えるために、粉末試料をパラフィンで絶縁したものをを用いた。

測定方法はスピネコー法を用いた。図 2.12 にスピネコー法の概念図を示す。測定の際の核スピン系の動きを簡単に追ってみると、まず時間間隔 t_w の $\frac{\pi}{2}$ パルスをかけることにより核スピンの x - y 平面に倒れる。このときピックアップコイルには核スピンの自由歳差運動 (Free Induction Decay) による電圧が観測される。 $\frac{\pi}{2}$ パルスから τ 秒後に時間間隔 $2t_w$ の π パルスをかけると位相が逆転し、FID によってばらついていった核スピンの位相がそろい始め、ちょうど 2τ 秒後に、強い誘導信号を示す。

また測定装置はダイオード検波を用いた非干渉型パルススペクトロメーターを用いた。装置のブロックダイアグラムを図 2.13 に示した。

純度99.99%の Bi_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuO を秤量、
混合、ペレット成型



空气中700℃で24時間熱処理



石英管に液体酸素とともに封入
酸素30気圧840℃で48時間熱処理

Bi2201相单相化 $\delta \sim 0.5$



窒素気流中650℃～700℃で24～36時間熱処理
または、酸素気流中350～500℃で24時間熱処理

$0.1 < \delta < 0.5$



Tiゲッターを用いて350℃で熱処理

$\delta \sim 0$

図2.1 Bi2201相の合成方法の流れ

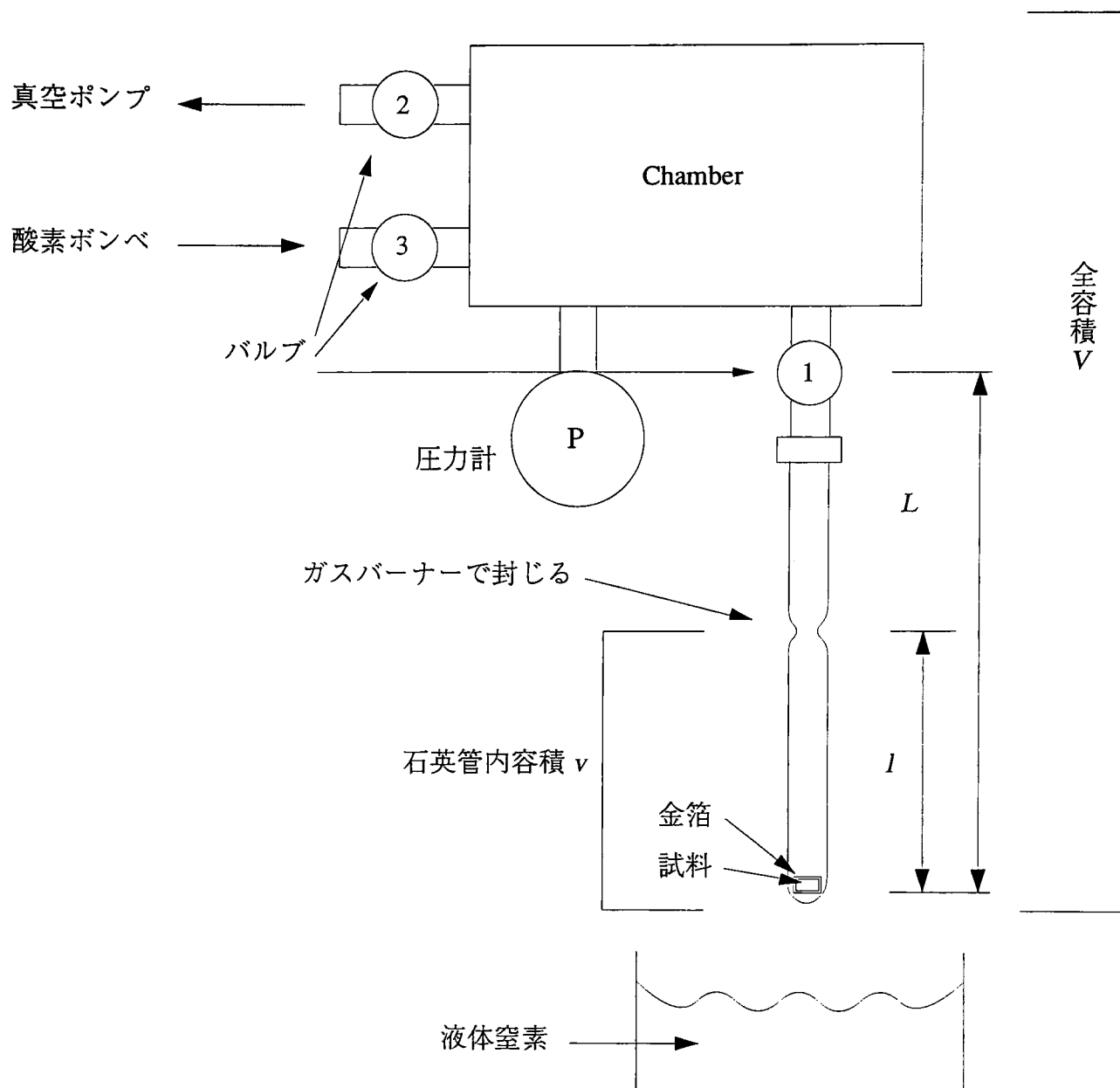


図2.2 石英管への高圧酸素導入法

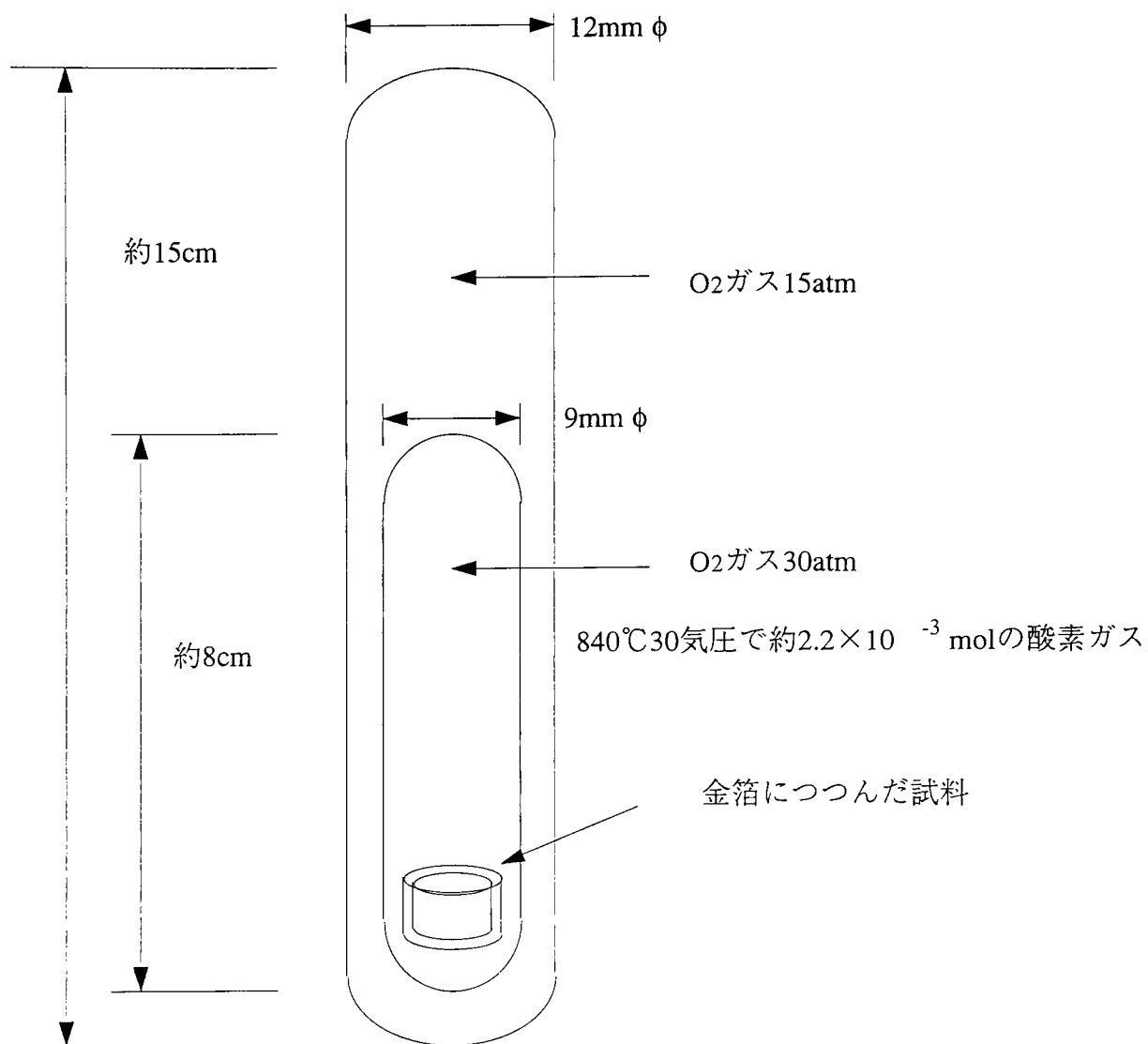


図2.3 二重石英を用いた高酸素圧下での熱処理

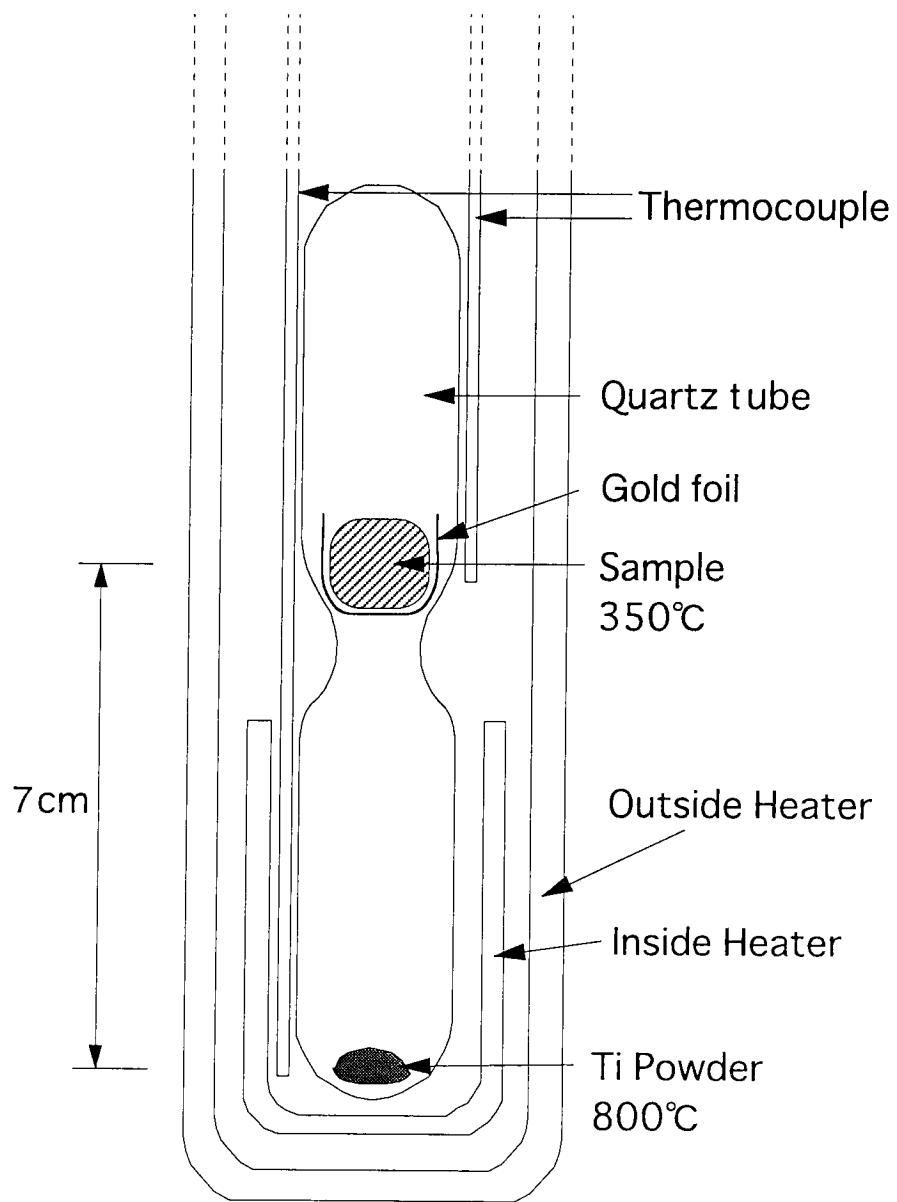


図2.4 Ti粉末を酸素ゲッターとして用いた熱処理

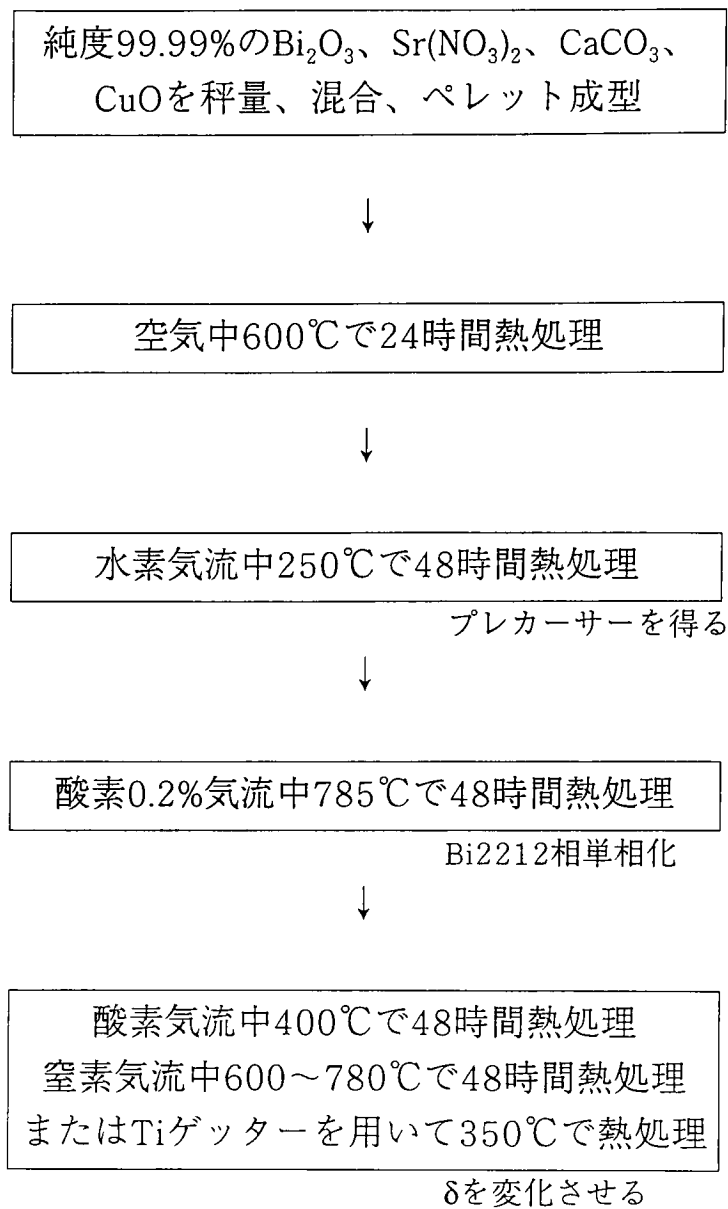


図2.5 Bi2201 相の合成方法の流れ

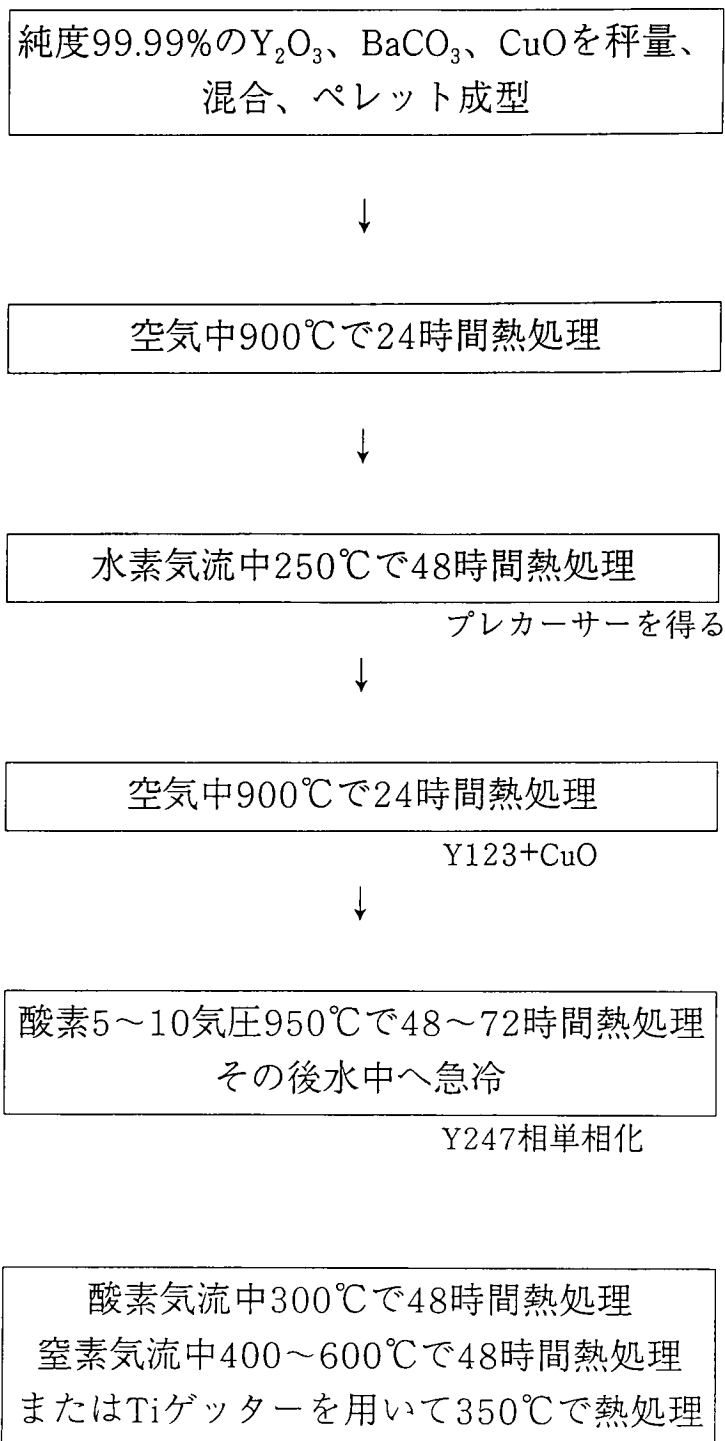


図2.6 Y247相の合成方法の流れ

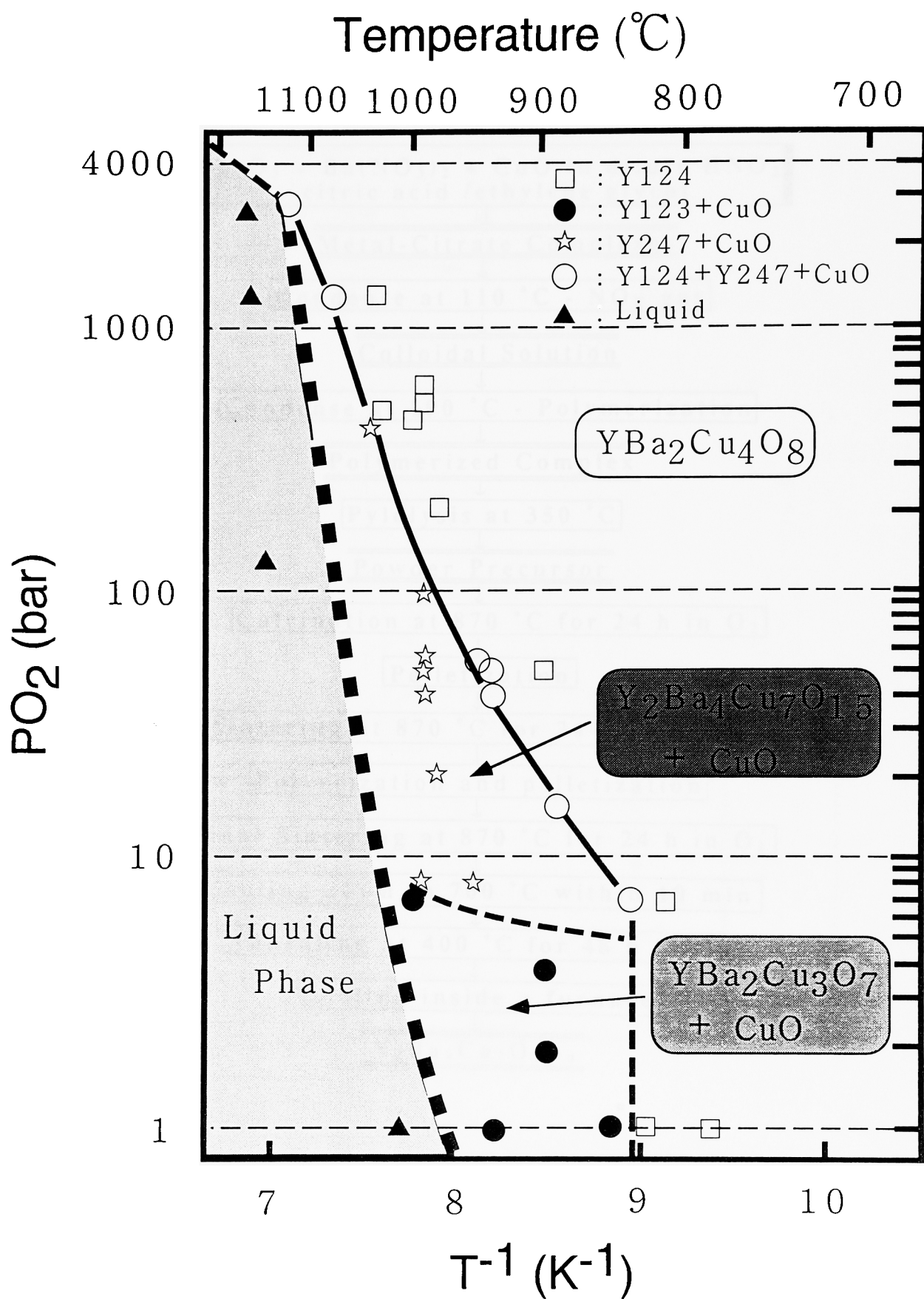


図2.7 YBCO系の圧力-温度状態図 [61]

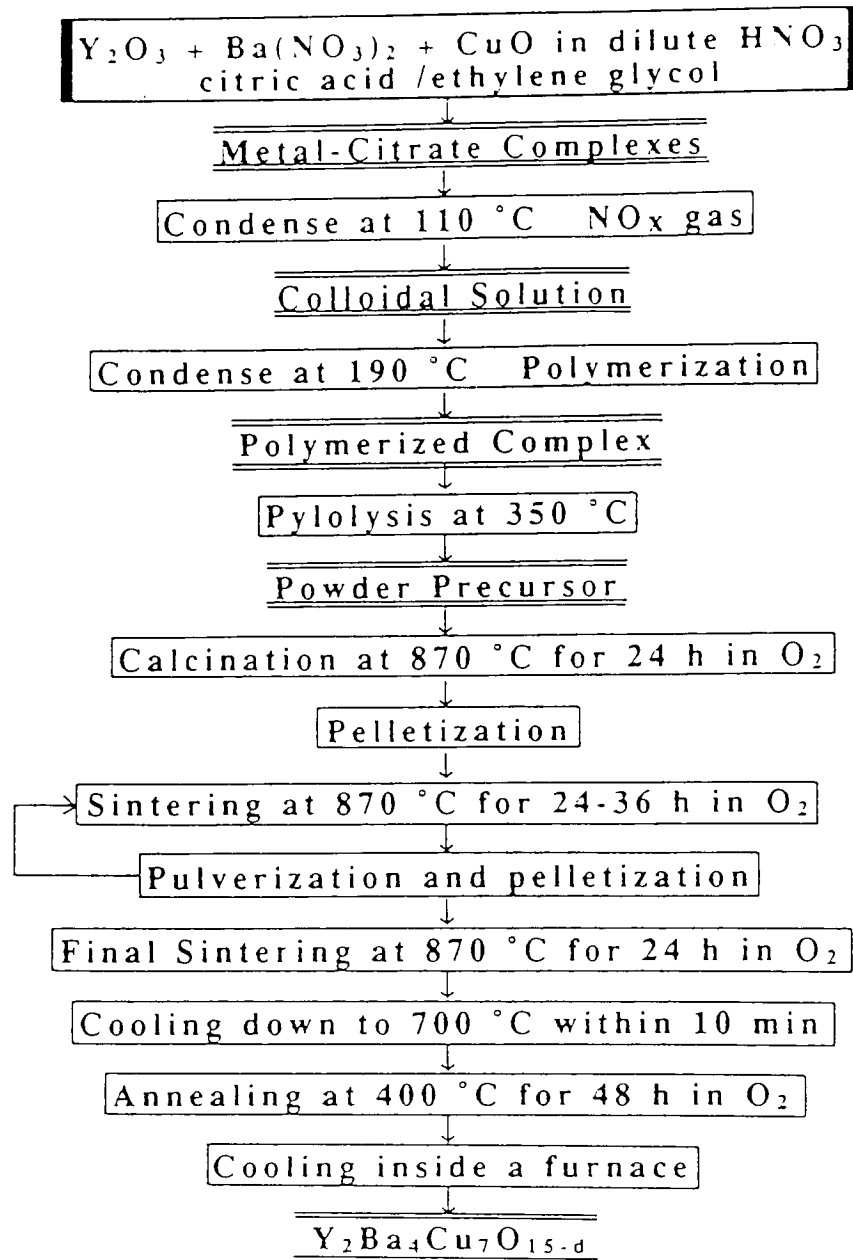
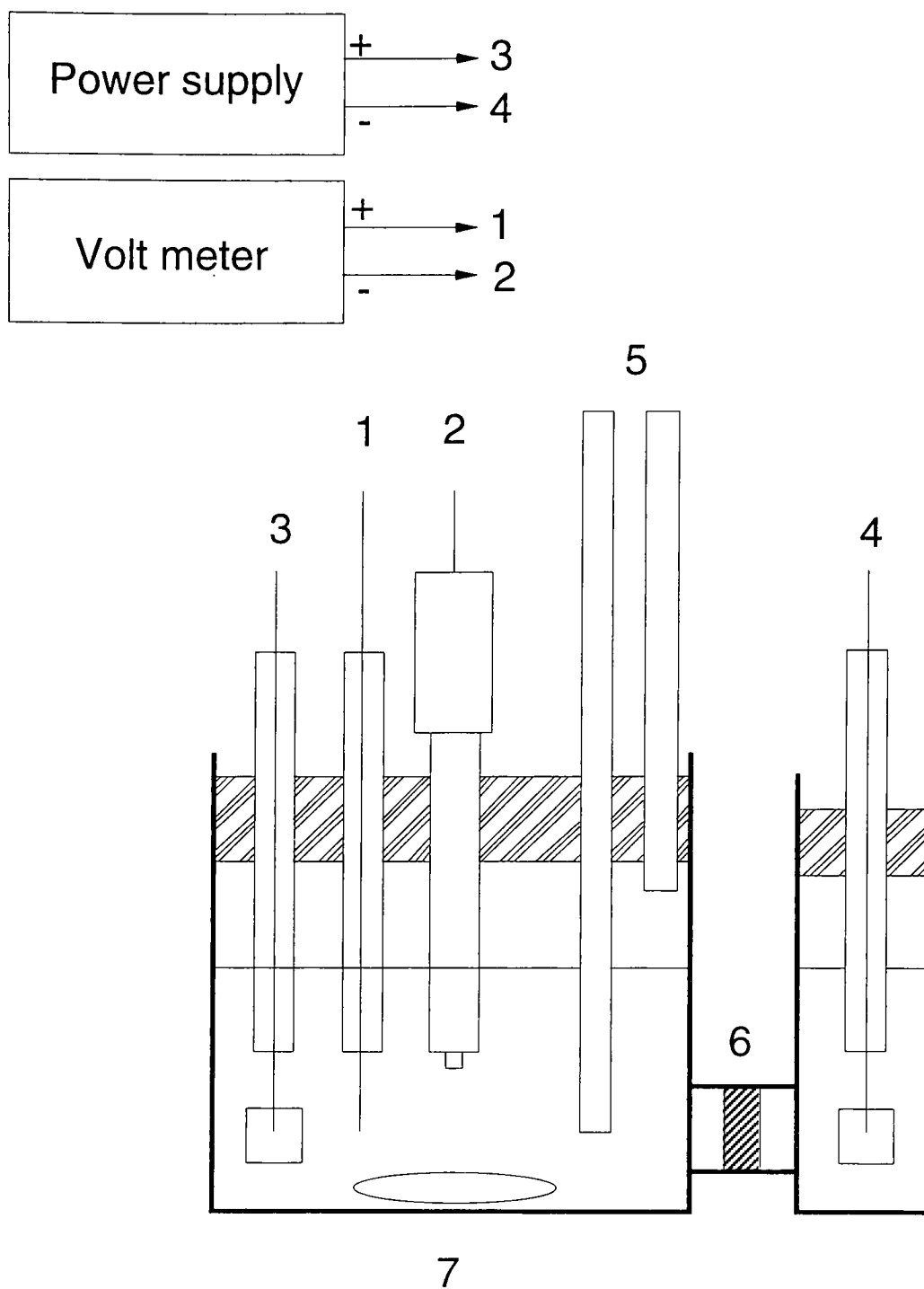


図2.8 Y247相の錯体重合法による合成の流れ図 [62]



1. Pt electrode 2. reference electrode (S.C.E.)
 3. Pt anode 4. Pt cathode 5. N2 gas supply
 6. glass filter 7. magnetic stirrer

図2.9 クーロメトリー法装置の装置図

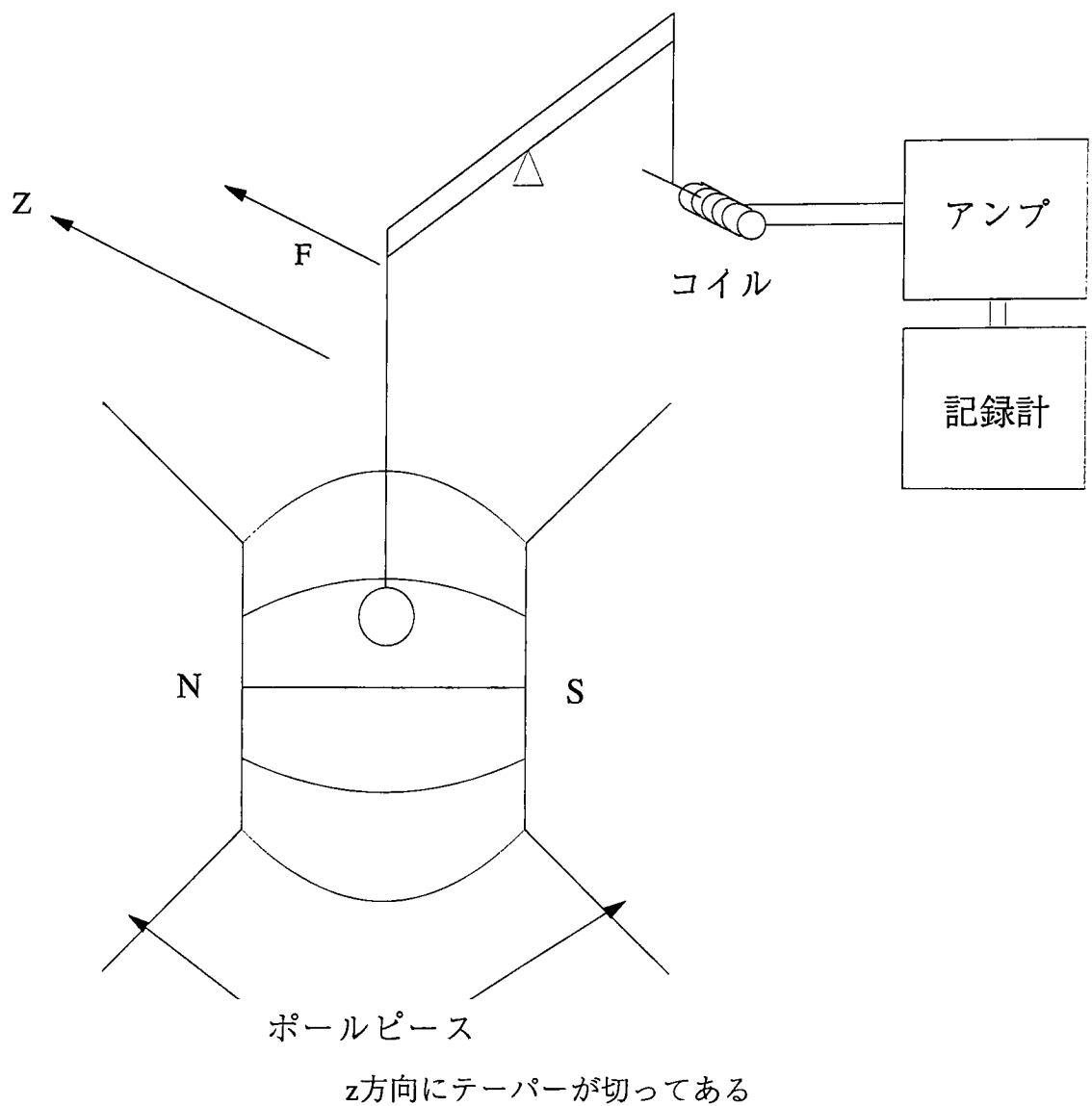
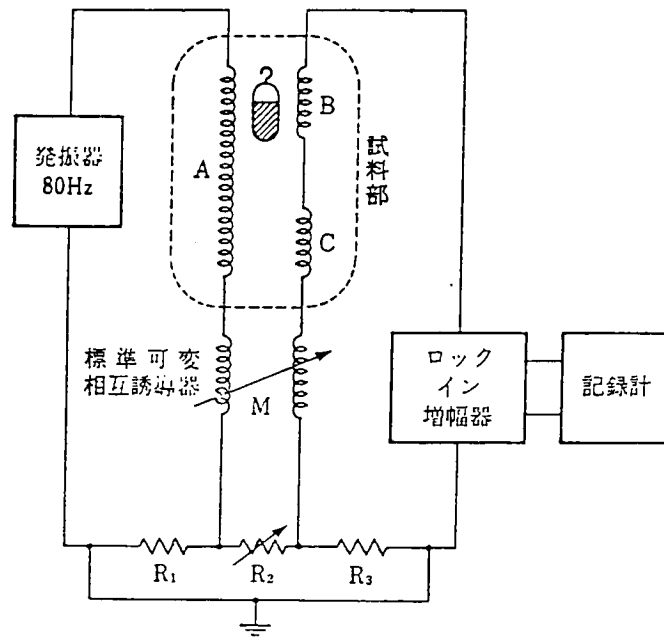
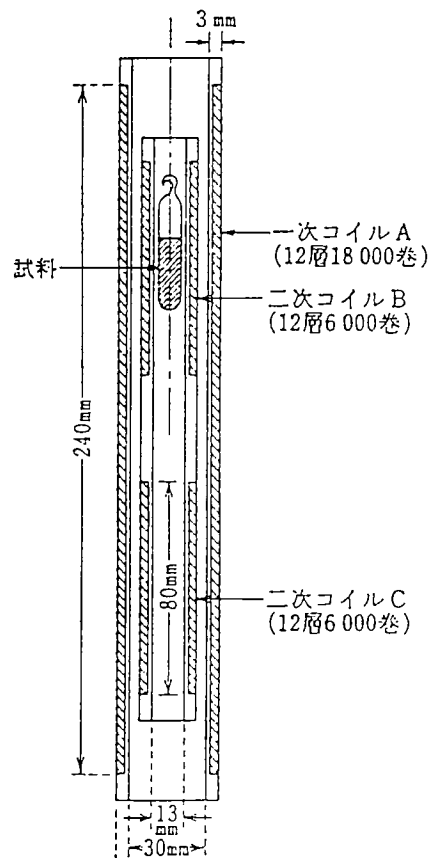


図2.10 磁気天秤装置の概念図

磁場勾配の方向を z とすると、その方向に力 F を受ける。
それをコイル電流でフィードバックし、電流値から力 F を求める。



(a) ブロック図



(b) 試料部

図2.11 Hartshorn-Bridge法による交流帯磁率測定

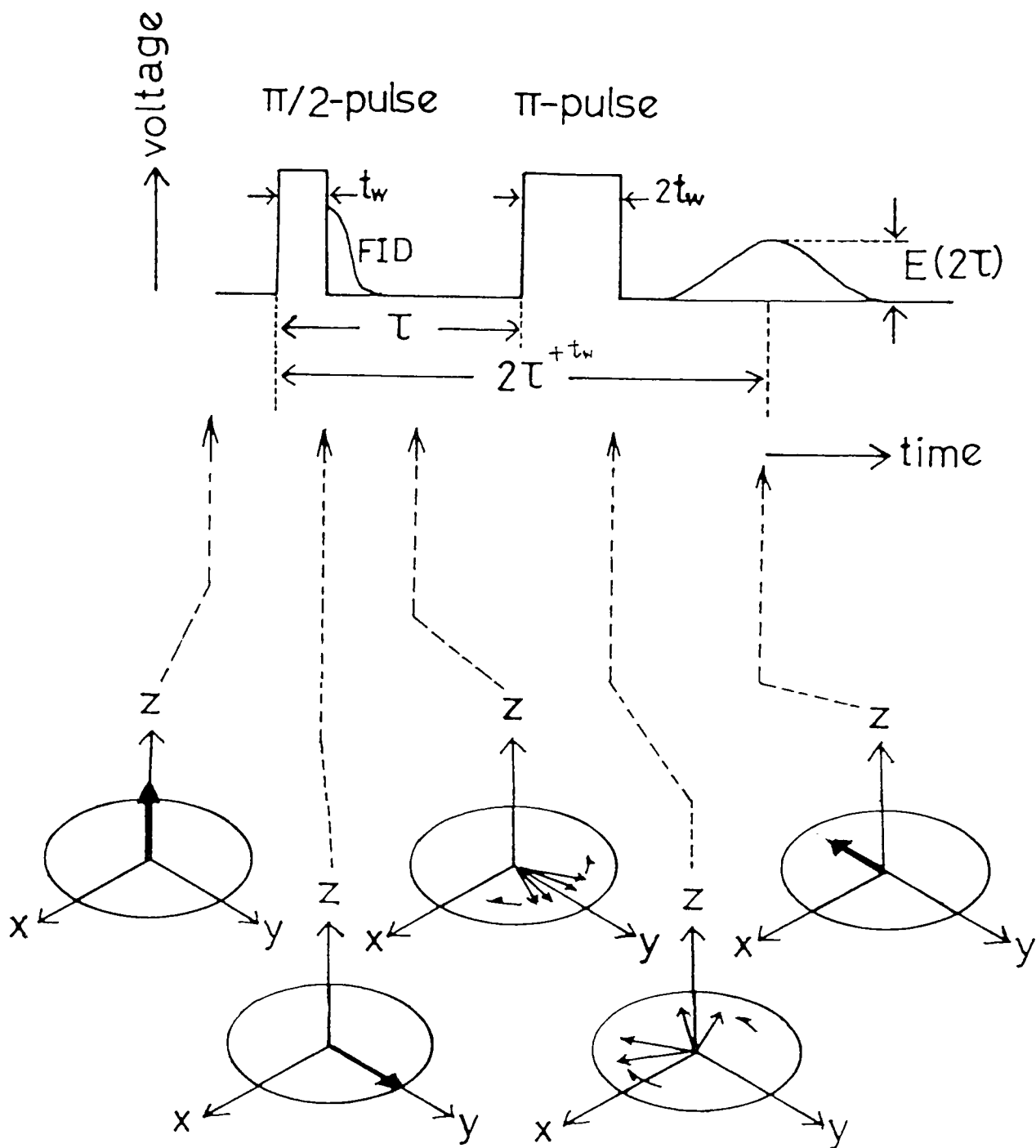


図2.12 スピンエコー法の測定概念図

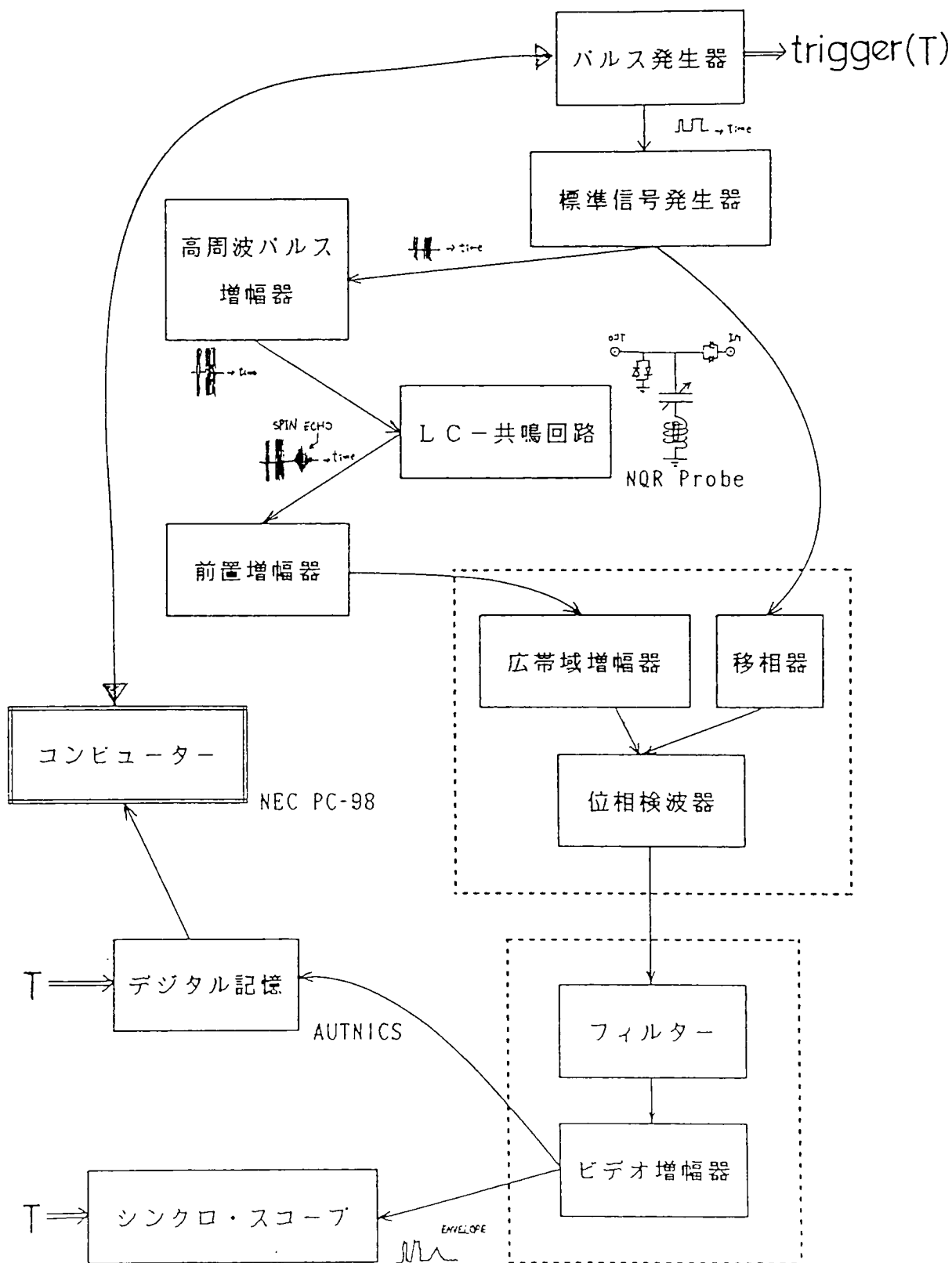


図2.13 ゼロ磁場でのNMR(NQR)測定のプロックダイアグラム

第3章 Bi2201 相に関する結果と考察

3.1 試料の評価と構造解析

図 3.1 に種々の熱処理によって得られた Bi2201 相の粉末 X 線回折パターンを示す。図中 (a) は 30 気圧酸素圧下での熱処理によって得られた試料、(b) はそれを窒素気流中 700 °C でアニールした試料のパターンであり、いずれの試料も Bi2201 相単相であることを示している [36,66]。(c) のパターンは (a) の試料を窒素気流中 750 °C でアニールした試料のもので、Bi2201 相のほかに別の相の X 線パターンが見られる。この相は、空气中において Bi:Sr:Cu の仕込み組成を 2:2:1 にして合成を行ったときに得られる相と同一である。

これらの粉末 X 線回折の結果から、Bi2201 相の熱力学的な安定性を考察する。空气中での状態図については、既に幾つか報告されている [28,31,67]。図 3.2 は Chakoumakos らによって得られた空气中 900 °C での $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ 擬三元系状態図であるが [28]、定比カチオン組成比のところは “2:2:1” 絶縁体相と $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ との二相共存であるとし、この “2:2:1” 絶縁体相は 2 次元に広がった CuO_2 面を持たず、それが階段状になった化合物であると報告している。また Ikeda らは同様に空气中におけるこの擬三元系を考察し、この絶縁体相の組成を $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_y$ であると報告している [31]。いずれにせよ、空气中 850 °C ないし 900 °C では定比カチオン組成において、 CuO_2 層を有する Bi2201 相は熱力学的に安定な相ではない。ところが、図 3.1(a) に示すように、平衡酸素圧が高いほど Bi2201 相が安定化されることを示している。また図 3.1(b),(c) のように窒素気流中（窒素ガス中の不純物濃度をそのまま酸素分圧に換算すると約 10^{-3}Torr ）では 700 °C 程度まで準安定相として存在するものと考えられる。しかし図 3.1(b) の試料の過剰酸素量 δ は 0.1 程度で、 $\delta = 0$ まで酸素量が減少しておらず、後述するように試料は約 10K で超伝導を示し、 T_c 以上の電気伝導性も金属的である。以上の議論から、さらに酸素量を減少させて絶縁体相を得るためには図 3.1(b) の条件よりももっと低酸素分圧 低温で熱処理を行えばよいことが示唆される。

そこで、Ti 金属粉末を酸素ゲッターとして 350 °C でアニールを行った試料の X 線パターンを図 3.1(d) に示す。 TiO_2 標準生成自由エネルギーの値から、800 °C における Ti/TiO₂ の平衡酸素分圧は 10^{-30}Torr 以下であることがわかる [68]。図に示すとおりこの試料は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 相単相である。また試料部の温度を 400 °C 以上に上げると図

3.1(c)と同様、 $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_y$ 相が現れたことから、(b)と同様、(d)の試料は準安定相として得られたものと考えられる。

次に図 3.3 に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 相の格子定数（変調構造を無視した擬正方晶）および格子体積を過剰酸素量 δ に対してプロットしたものを示す。a 軸、c 軸および格子体積とも酸素量に対してほぼ系統的に変化している。c 軸の格子定数あるいは格子の体積が δ が小さくなれば減少する傾向は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 系と同様である。

また Bi 系銅酸化物に特徴的な変調構造は定比カチオン組成を持つ上の試料においても観測される。Bi2201 相の変調構造による回折ベクトル \mathbf{q}^* は、Onoda らによって示されているように [69]、

$$\mathbf{q}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{k}^* \quad (3.1)$$

のように表わされ、4つの指数 ($hklm$) で指定できる。この変調ベクトル \mathbf{k}^* の方向は $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ 面内にあることが報告されている [70]。したがって定比 Bi2201 相においても変調構造が $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ 面内にあるとすると、その方向および周期を X 線回折パターンの ($00l$) 反射のサテライトピークから見積もることができる。その変調ベクトルの変化の過剰酸素量 δ 依存性を示したのが図 3.4 である。 δ が大きいところでは、変調周期は結晶の単位格子の周期と整合しない、いわゆるインコメンシュレートな変調構造であるが、 δ がほぼ 0 のところでは \mathbf{b} 軸方向に 5 倍のコメンシュレートな変調構造となっているのがわかる。一般に、Bi 系銅酸化物超伝導体では一般に Bi-O 層に存在する過剰酸素 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{6+2n+\delta}$ という表式における δ) によって変調構造が引き起こされると認識されている [71]。ところが、この定比 Bi2201 相においては、図 3.4 にあるように、 $\delta = 0$ の試料でも、依然として変調構造は存在する。このことから、Bi2201 系において本質的に、Bi-O 岩塩層と CuO_2 層の間の格子のミスマッチにより変調構造が存在し、過剰酸素はその変調構造の周期の不整合性を引き起こしていると考えられることができる。

3.2 酸素量および価数評価

表 3.1 に種々の Bi2201 相のサンプルについて、クーロメトリー法によって測定された酸素量および Bi の価数をまとめた。また、Bi の価数 v_{Bi} を、過剰酸素量 δ に対してプロットしたものを図 3.5(a) に示す。試料の δ が増加するにしたがって v_{Bi} が系統的に増加している。このことは、過剰酸素量の分だけ系に導入されるホール量が、一部の Bi 原子の価数が 3 価から 5 価増加することによって部分的に補償されていること

を示している。Bi2201 相 1mol あたりの、平均ホール量 h [mol] は、

$$h = 2\delta + 2(3 - v_{\text{Bi}}) \quad (3.2)$$

となる。すなわち、Cu の平均価数が $2+h$ である。測定された酸素量および Bi の価数から h を求め、それを過剰酸素量に対してプロットしたものを図 3.5(b) に示す。 δ が増加していくにつれ、 h の増加量は小さくなっていくのがわかる。それでも、十分 δ が大きくなれば、系にホールが過剰にドーピングされて、低温まで超伝導を示さず、金属的挙動を示す。ところが、Bi2212 相では、 δ を大きくしても T_C は小さくなり、オーバードープ気味になるが、依然として超伝導を示す。このことについては、4.3 節で後述する。

3.3 電気抵抗率測定

種々の酸素量を持つ Bi2201 相について、電気抵抗率 ρ の温度変化を測定した結果を図 3.6 に示す。 $\delta = 0.23$ 以上の試料では、超伝導転移は見られず、4.2K まで金属的な挙動を示す。超伝導転移は δ が 0.08 から 0.19 の試料について約 10K 付近で観測されている。 T_C より高温で、 ρ が温度に対して直線的である (T-linear 性) のも、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ 系で報告されていたのと同様である [8, 72, 73]。 δ が 0.12 以上の超伝導相および金属相の試料について低温部をプロットしたものを図 3.7 に示した。温度 T のべき乗の値 n を見積もるため、縦軸は高温の常伝導域を $T=0$ に外挿した値 ρ_0 を差し引いてある。 $\delta = 0.12, 0.19$ の超伝導相では、 n は T_C の直上まではほぼ 1 である。

一方、 $\delta = 0.23, 0.48$ のオーバードープ領域では図 3.7 に見られるように、低温での ρ の温度依存性が、温度の 2 乗に近くなっており、通常のフェルミ流体的振る舞いを示していると考えられる。この $\rho \propto T$ から $\rho \propto T^2$ へのクロスオーバーは、Ti2201 相でも観測されている [74]。

現在のところ、電気抵抗の温度変化のキャリアー濃度依存性を定量的に求めている理論の代表例は、2 次元遍歴電子磁性体を銅酸化物超伝導体のモデルとし、様々な物理量を SCR によるスピンの揺らぎの計算によって求める Moriya らの理論である¹。それによると、超伝導相の抵抗率の T-linear 部における係数 $dR(T)/dT$ は T_0 というスピンの揺らぎを特徴付けるパラメーターの一つと $dR(T)/dT \sim 0.4/T_0$ という関係にある [22]。 $R(T)$ は ab 面内の抵抗率であるが、本研究では多結晶粉末試料を用いているのでその

¹もちろん NMR の緩和率などの微視的な物理量を定量的に議論している他のモデルはあるが、電気伝導度のキャリアー濃度依存性という巨視的な物理量を現象論的ではあるが、定量的に議論しているものは、筆者が知る限り Moriya らによる SCR 理論だけである。また、超伝導相における電気抵抗の T-linear 性に限って言えば、1.1.1 でも述べたように RVB 理論によって説明されている [20]。

補正項を無視すると、定比 Bi2201 相において $T_0 \simeq 400\text{K}$ という値が得られる。このモデルでは超伝導転移温度はパラメータ T_0 に大きく左右され、 T_0 と T_c は単調な関係にある [23]。中性子線散乱から求められた Y123 相の T_0 は約 5000K で T_c が 93K であることを考えると、上の値はオーダーとしては妥当であるといえる。しかしながら、本来 T_0 は Y 系のように微視的な実験によって求められるべき値であり、さらに定量的な比較を行うには、単結晶を用いた中性子線散乱実験などが必要である。

また、図 3.6 に見られるように、 δ が 0.04 の試料は、低温で超伝導による抵抗の減少が見られるものの、温度変化は半導体的な振る舞いをしている。さらに δ が 0.2 の試料は、室温において非常に抵抗が大きく、本研究で用いた装置では測定が行えなかった。この δ が 0.2 の試料は、次節で示すように帯磁率測定においても超伝導転移を示さなかった。したがって本研究で始めて得られた、カチオン組成および酸素量もほとんど定比の Bi2201 相が、他の銅酸化物系と同じく絶縁体相であることが明らかとなった。すなわち、 δ のみを変化させることにより絶縁体相から超伝導相を経て金属相が得られたことになる。

3.4 帯磁率測定

図 3.8 に種々の酸素量を持つ定比 Bi2201 相の 10 Oe の磁場下における直流帯磁率の結果を示す。抵抗測定と同様に、 $0.08 \leq \delta \leq 0.19$ の範囲の試料において、超伝導転移が観測されている。超伝導転移が起き始めるところ（オンセット）を T_c の値とし、 T_c および超伝導体席分率 f を δ に対してプロットしたのが図 3.9(a) である。 $\delta = 0.12$ のときに体積分率が最大となり、その大きさは Y123 相の約 40% 程度である。また、3.2 節で述べたように、Bi が +3 価と +5 価の混合原子価をとるため、平均のキャリアー濃度 h は式 3.2 のように表わせる。この h に対して、 T_c および f をプロットしたのが図 3.9(b) である。この定比 Bi2201 相の T_c および f の h 依存性は、ほぼ定量的にも La 系（図 1.3）と同じ振る舞いをしている。

したがって前節でも述べたように、定比 Bi2201 相において、酸素量の変化のみによって絶縁体相から超伝導相を経てオーバードープ金属相まで変化させることができることが、本研究で初めて明らかになった。

次に、本研究で始めて得られた定比 Bi2201 相の絶縁体相（ $\delta = 0.02$ ）の試料の、磁気的な状態を調べるため、1T または 0.5T の静磁場下での帯磁率測定を行った。その結果を図 3.10 に示す。300K 以下では SQUID を用いて 1T の磁場で、300K 以上は磁気天秤を用いて 0.5T の磁場下で測定を行った。図の帯磁率 χ の値は、内殻電子の反磁性の項を差し引いてある。まず、低温の χ の上昇は不純物の寄与によるものと思われる。

たとえばこの不純物の寄与を Cu^{2+} の自由イオン ($s=1/2$) であるとする、Cu 全体に対する割合は約 0.5% 程度である。

次に図 3.10 に見られるように、 χ の値は $2.3 \times 10^{-4} \text{emu/mol}$ と、非常に小さい値で数十 K から 700K までの間、ほとんど温度変化していない。これは、同じ銅酸化物超伝導体の母体絶縁体物質である La_2CuO_4 と対照的である。 La_2CuO_4 の場合は 350K 付近で CuO_2 層が 3 次元的な反強磁性秩序状態に転移するのにもなって、 χ -T 曲線が鋭いピークを示す [75, 76]。したがって、Bi2201 絶縁体相でそのようなピークが見られないのは、この系が強い 2 次元性を有していることの 1 つの表われであると考えられる。また、La214 系など、他の銅酸化物系との関連から、この Bi2201 絶縁体相においても反強磁性秩序状態にあると推察されるが、このマクロな磁化測定では直接的な証拠が得られない。この絶縁体相を含めて、定比 Bi2201 相の Cu_2 層の微視的な電子状態を調べるために、次の NQR および NMR 測定を行った。

3.5 NQR および NMR 測定

図 3.11 に $\delta = 0.48$ の金属相のゼロ磁場における Cu 核の NQR スペクトルを示す。この図では便宜上、 ^{65}Cu の成分を数値的に差し引いてある。スペクトルは 31MHz 付近に共鳴周波数 (ν_Q) をもつ 4 つのピークに分類される。Bi2201 の構造にあるように (図 1.1) 変調構造を無視した理想的な構造では、Cu サイトは 1 種類しか存在しない。この少なくとも 4 つのサイトが観測される原因として次の 2 つが考えられる。

1. インコメンジューレートな変調構造による Cu サイトにおける微視的な電場勾配の乱れ。
2. 過剰酸素 ($\delta = 0.48$) の存在または Bi 元素と Sr 元素の置換などによる Cu の周りのイオン分布が複数の種類存在する。

まず 1 について、Y247 相の NQR 測定のところ (5.4 節) で詳述するように、 ν_Q は核位置の電場勾配によって決まり、電場勾配は周囲のイオン配列に大きく左右されることを考えると、変調構造により微視的に Cu のサイトが複数生じることが推察される。実際、同じく変調構造を有する Bi2212 相において、NQR スペクトルが観測されているが [77]、 ν_Q が約 10MHz 程度にわたって分布しており、同じ酸素 5 配位の CuO_2 層をもつ Y123 相のスペクトル [78, 79] に比べて非常にブロードになっている。また 2 の原因は 1 と関連が深い、変調構造のない $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系や [80]、Y123 系においても [81] 微視的なイオン分布により複数の CuNQR サイトが観測されていることから類推される。特に Y123 相の場合、およそその ν_Q の値は Cu の周りの酸素配位数でほぼ決

まっていることが報告されている [81]。また、Bi2201 相と同様の構造を持つ Tl2201 相 ($\text{Th}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$) では、変調構造が存在しないにもかかわらず、酸素配位の違いにより 2 つのサイトのスペクトルが観測されている [82]。この $\delta = 0.48$ の定比 Bi2201 相においても、2 ユニットセルあたり 1 個の過剰酸素によって酸素配位数が異なるいくつかの Cu サイトが存在していると考えられる。

次に、図 3.12 に $\delta = 0.12$ の $T_c = 15\text{K}$ の超伝導相のゼロ磁場における NQR スペクトルを示す。図 3.11 のオーバードープ金属相のものと比較すると、 ν_Q のピークは 31.3MHz から 29.2MHz へと低くなっており、またその分布の幅も少し狭くなっている。このようなキャリア濃度に対する ν_Q の変化は、Tl2201 相で観測されているもの [82] と定性的に同じである。しかしながら、さきほどあげた 1 の変調構造の存在のため、Cu のまわりの微視的な酸素配位数の違いやそれらの過剰酸素に対する依存性あるいは、電場勾配への影響を定量的に見積もるのはかなり困難である。したがって単結晶または配向した試料を用いて高磁場の下で NMR を行うなど、サイトを分離できるような条件で測定を行わなければならない。これは今後の課題である。

さて、次に $\delta = 0.02$ の絶縁体相の磁性について微視的な知見を得るため、ゼロ磁場、 1.3K において NMR 測定を行った。得られたスペクトルを図 3.13 に示す。 $70\sim 100\text{MHz}$ の領域で共鳴が観測され、金属相 超伝導相とは共鳴周波数域が大きく異なっているのがわかる。

もし、この絶縁体相において長距離磁気秩序が発生していなければ、ここで見られるのは NQR スペクトルとなり、したがってこの周波数域の変化は、Cu 核位置における電場勾配の変化に対応しなければならない。電場勾配の変化には主に周りのイオンポテンシャルの変化があげられるが、金属相 超伝導相とこの絶縁体相を比較して、酸素量の違いはあるものの、結晶構造は 3.1 節で述べたように格子定数の変化が見られるだけで大きく変化しない。特に過剰酸素が Bi-O 層にのみ存在するならば Cu 核のまわりの結晶学的な環境はほとんど変化しないと考えられる。したがってこの周波数域の変化は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 相や La_2CuO_4 相と同様に、Cu が長距離反強磁性秩序にあることを示しており [81, 83]、図 3.13 のスペクトルは反強磁性内部磁場によるスペクトル (AntiFerromagnetic Nuclear magnetic Resonance, AFNR) であることがわかる。

しかしながら、付録 B で述べるように、Cu サイトに磁氣的秩序がある場合は 6 本の共鳴線が見られるはずである。そこで、内部磁場 H_{hf} 、 ^{63}Cu の ν_Q ($^{63}\nu_Q$) および Cu サイトにおける電場勾配の主軸と内部磁場のなす角 θ をパラメーターとして数値シミュレーションを行った。この数値シミュレーションでは電気四重極相互作用を磁氣的な相互作用の摂動として 3 次の項まで取り入れた。図 3.13 の点線が ^{63}Cu による共鳴 ($\nu(+3/2 \leftrightarrow +1/2)$, $\nu(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$, $\nu(-1/2 \leftrightarrow -3/2)$)、破線が ^{65}Cu による共

鳴をあらわし、実線がそれらの合計である。この図 3.13 における各パラメーターは、 $H_{hf} = 76.12$ kOe、 ${}^{63}\nu_Q = 29$ MHz、 $\theta = 70^\circ$ であるが、結果として、 $H_{hf} \sim 76$ kOe、 ${}^{63}\nu_Q = 22 \sim 30$ MHz、 $\theta = 65^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で、おおむね良い一致を示した。

Bi 系超伝導体の絶縁体相に関して、最近 Moudden らによって $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{PrCu}_2\text{O}_8$ 相 ($\text{Bi}2212$ 相の Ca サイトを Pr で置換したもの) の反強磁性状態を中性子線回折を用いて調べられた [84, 85]。それによると、Cu の磁気モーメント μ_{Cu} は $0.7 \pm 0.1 \mu_B$ で、 La_2CuO_4 や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の他の銅酸化物超伝導体の母体物質となる反強磁性相とはほぼ同様の値を示した。本研究における定比 $\text{Bi}2201$ 反強磁性相においても、 μ_{Cu} の値が同じであると仮定すると、 H_{hf} の値から超微細相互作用定数の大きさ $|A - 4B|$ を見積もることができ、その値は $109 \text{ kOe}/\mu_B$ となる。また 3d-spin の磁気モーメントの大きさとして、理論値 $\mu_{\text{Cu}} \cong 0.6 \mu_B$ [86] を用いると $|A - 4B| = 127 \text{ kOe}/\mu_B$ となる。当然のことながらこれも $\text{La}214$ 相などとほぼ同程度の値である。

これらの結果を他の銅酸化物反強磁性絶縁体の値とともに、表 3.2 に示す [81, 83, 87]。 ν_Q の値は上でも述べたように、まわりの結晶構造に大きく左右されるので、各物質で異なるのは自然である。しかしながらこの表からわかるように、 CuO_2 層が反強磁性的にオーダーした状態を示すパラメーターである H_{hf} あるいは $|A - 4B|$ の値が、本研究の定比 $\text{Bi}2201$ 絶縁体相を含めて、各種の酸化物高温超伝導体の母体物質である反強磁性相の間ではほぼ一致している。すなわち、これらの相にキャリアをドーピングして得られる超伝導相の T_C が非常に異なるにもかかわらず、母体となる反強磁性相の静的なパラメーターは各相とも共通であることを示している。Goto らは $\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ 相について、スピン格子緩和率 (T_1) の測定から有限温度における Cu3d スピンのゆらぎの大きさあるいは温度依存性など、 CuO_2 層のスピンダイナミックスが $\text{La}214$ 相や $\text{Y}123$ 相とは異なっていると報告している [87]。したがって、定比 $\text{Bi}2201$ 相の T_1 測定を行えば²、これらの銅酸化物における CuO_2 層の違いをより明確にできると考えられ、今後の課題である。

また、定比 $\text{Bi}2201$ 相の θ の値が、 90° からずれている³ ことについて考察する。これは、電場勾配の主軸の方向からスピンの傾いていること (スピンキャンティング) を示している。 $\text{La}214$ 相においても同じくスピンキャンティングが、Tsuda らによる NMR の報告 [83] の他に Kastner らの中性子線回折・散乱実験によっても報告されている [88]。Kastner らは、 $\text{La}214$ 系のスピンキャンティングが、Cu3d スピン間に働く Dzyaloshinsky-Moriya の相互作用 (以下、DM 相互作用) によって引き起こされていると指摘している。DM 相互作用とは、2 つのスピン間にはたらく磁気的な異方性エネルギーの一つで、微視

²ゼロ磁場ではスペクトルがブロードなので、ピークを分離するには単結晶を用いた高磁場下での測定が必要であると思われる。

³ 90° でもフィッティングできるが、あまり一致は良くない

的にはスピン軌道相互作用のために交換相互作用が異方的になることによる。この相互作用は

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \quad (3.3)$$

と表わされる。したがって2つのスピン間に反転中心があれば、 $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2$ となって、DM 相互作用は0となり、スピンキャンティングは生じない。La214系では、高温の正方晶相ではCu スピン間に反転中心が存在するが、500K 付近における構造相転移により CuO_6 八面体が傾いて斜方晶となることが知られており [89]、これによってDM 相互作用が生じ、spin がキャンティングすると考えられている。Bi2201 相においてこのような構造相転移は観測されていないが、おそらく変調構造による局所的な対称性の低下により、同様の機構でスピンキャンティングが起こっているものと思われる。上の考察が正しければ、このスピンキャンティングはX 線回折で示されたように δ がほぼ0の試料でも変調構造が存在すること逆に裏付けていると考えられ、定比 Bi2201 相での変調構造が過剰酸素によってのみ引き起こされているのではないことを支持している。

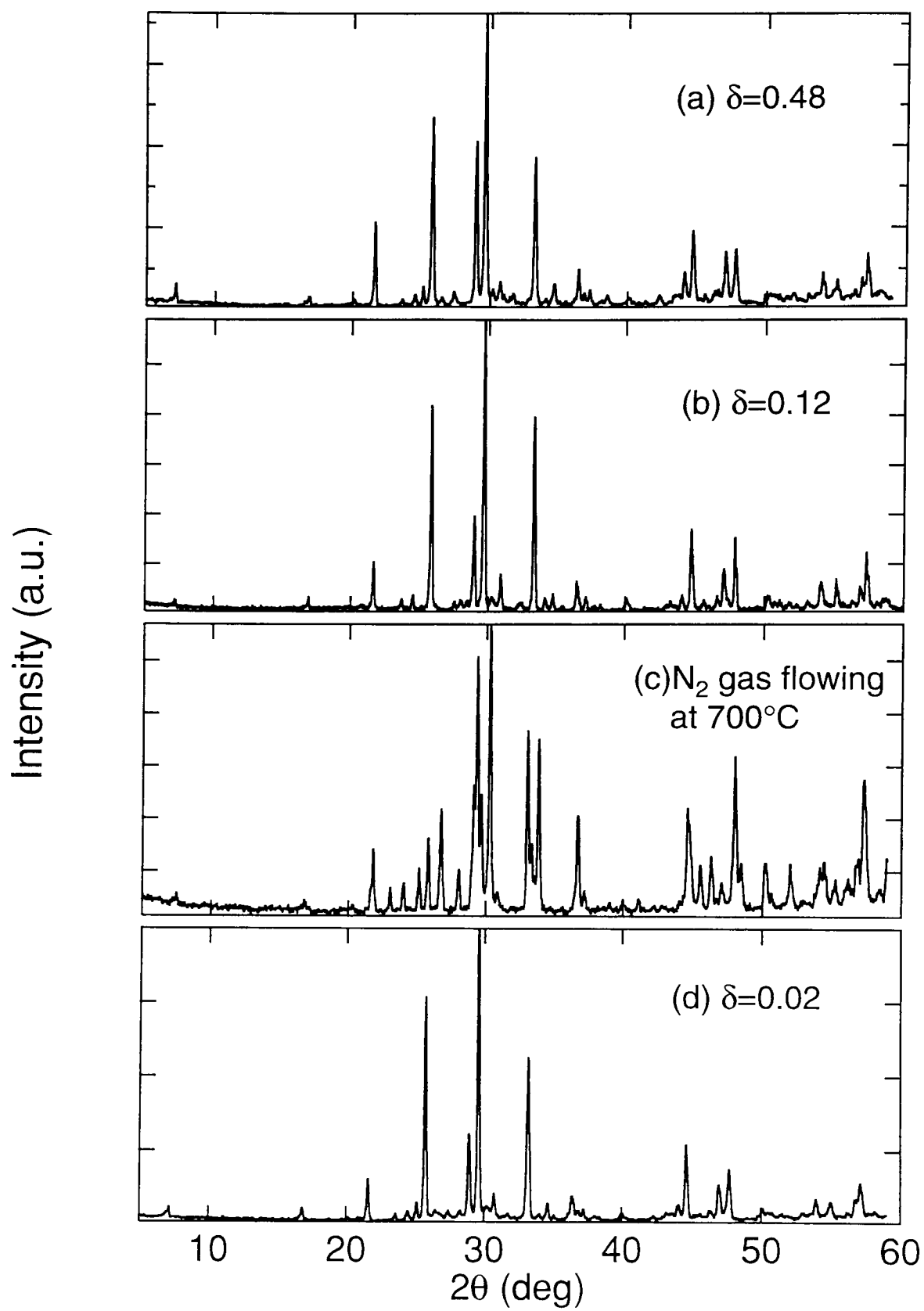


図3.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 相のXRDパターン

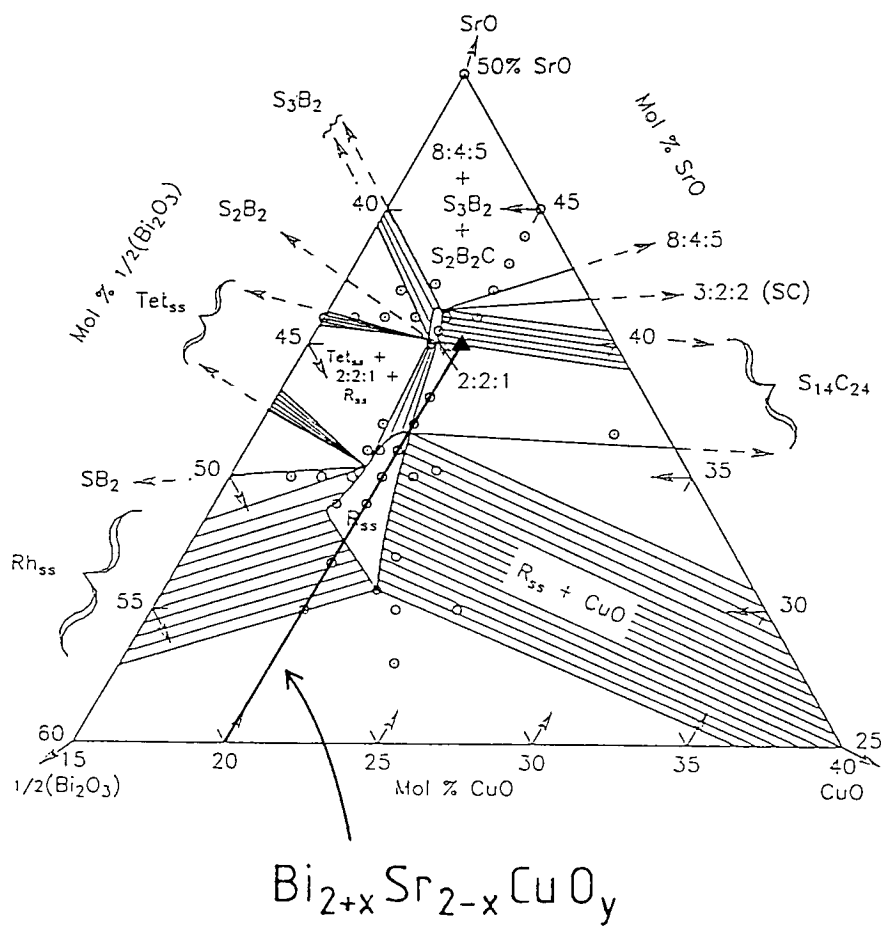


図3.2 $\text{BiO}_{1.5}$ - SrO - CuO 系の平衡状態図 [28]

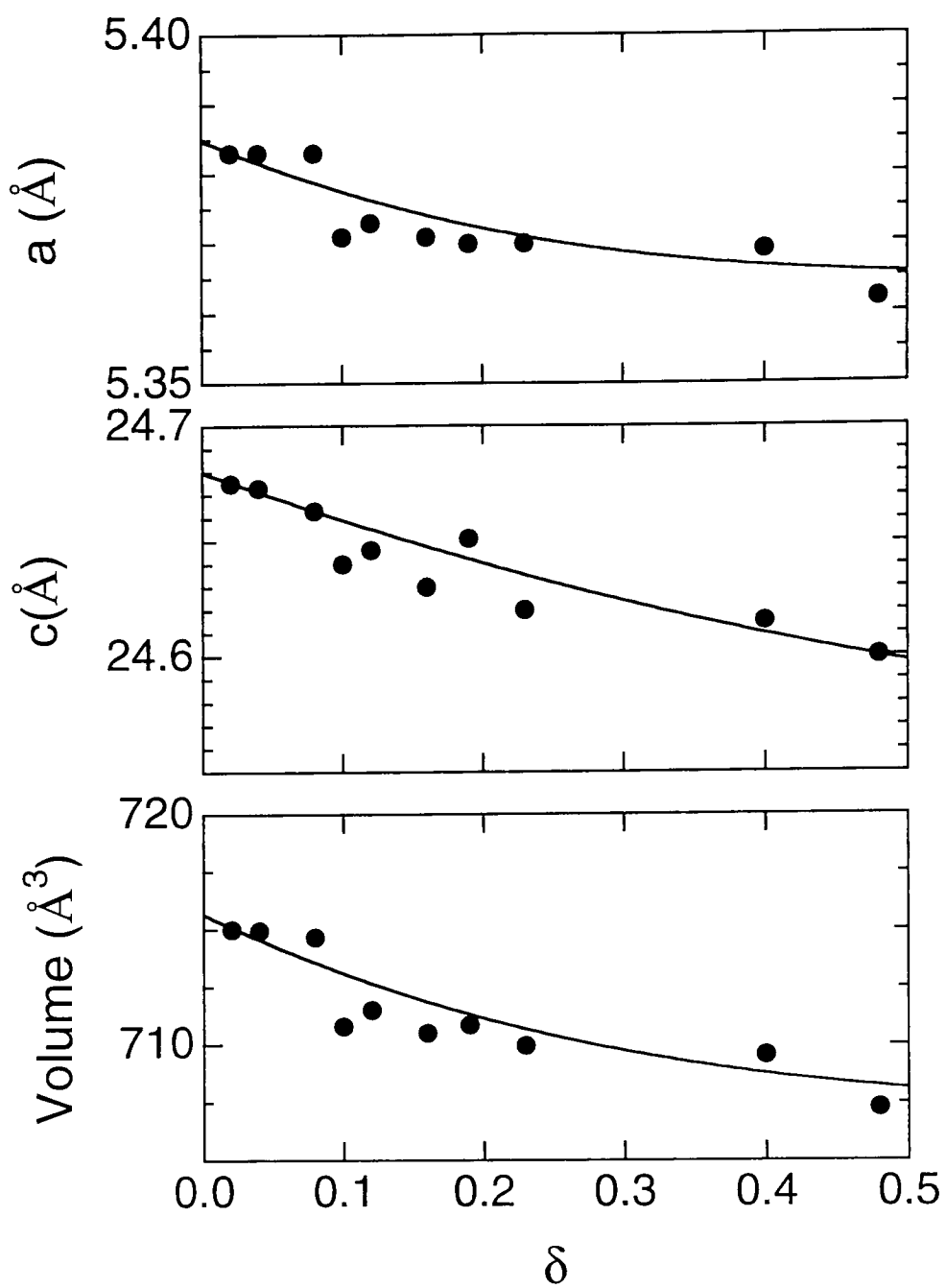


図3.3 Bi2201相の格子定数および体積の δ 依存性

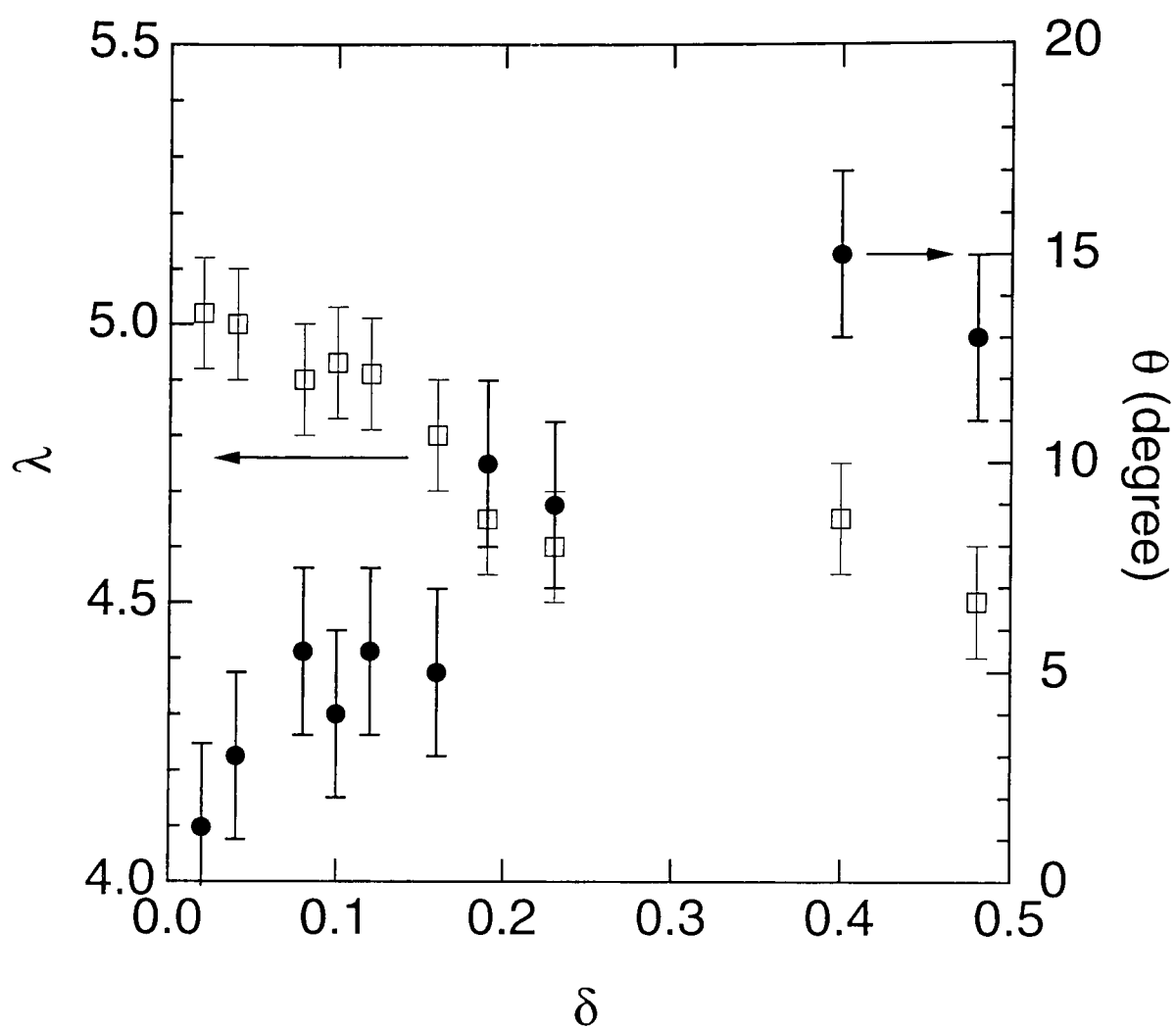


図3.4 定比Bi2201相の変調ベクトルの周期と方向の
過剰酸素量依存性

λ はb軸に体する変調構造の周期 $|b^*|/|k^*|$ (□)、 θ は b^* と k^* のなす角 (●) を表わす。

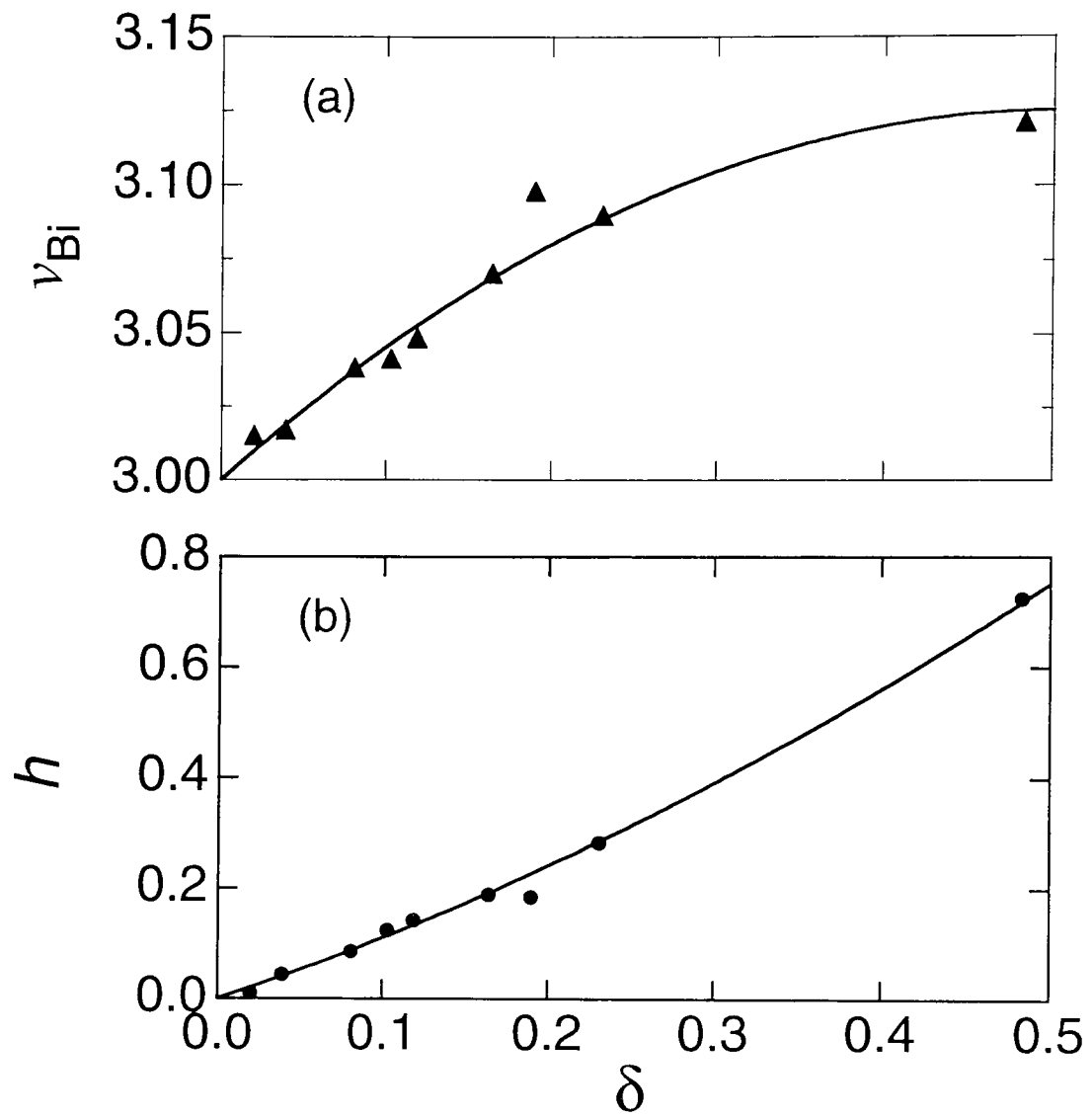


図3.5 Biの価数(a)および平均ホール濃度(b)の過剰酸素量依存性

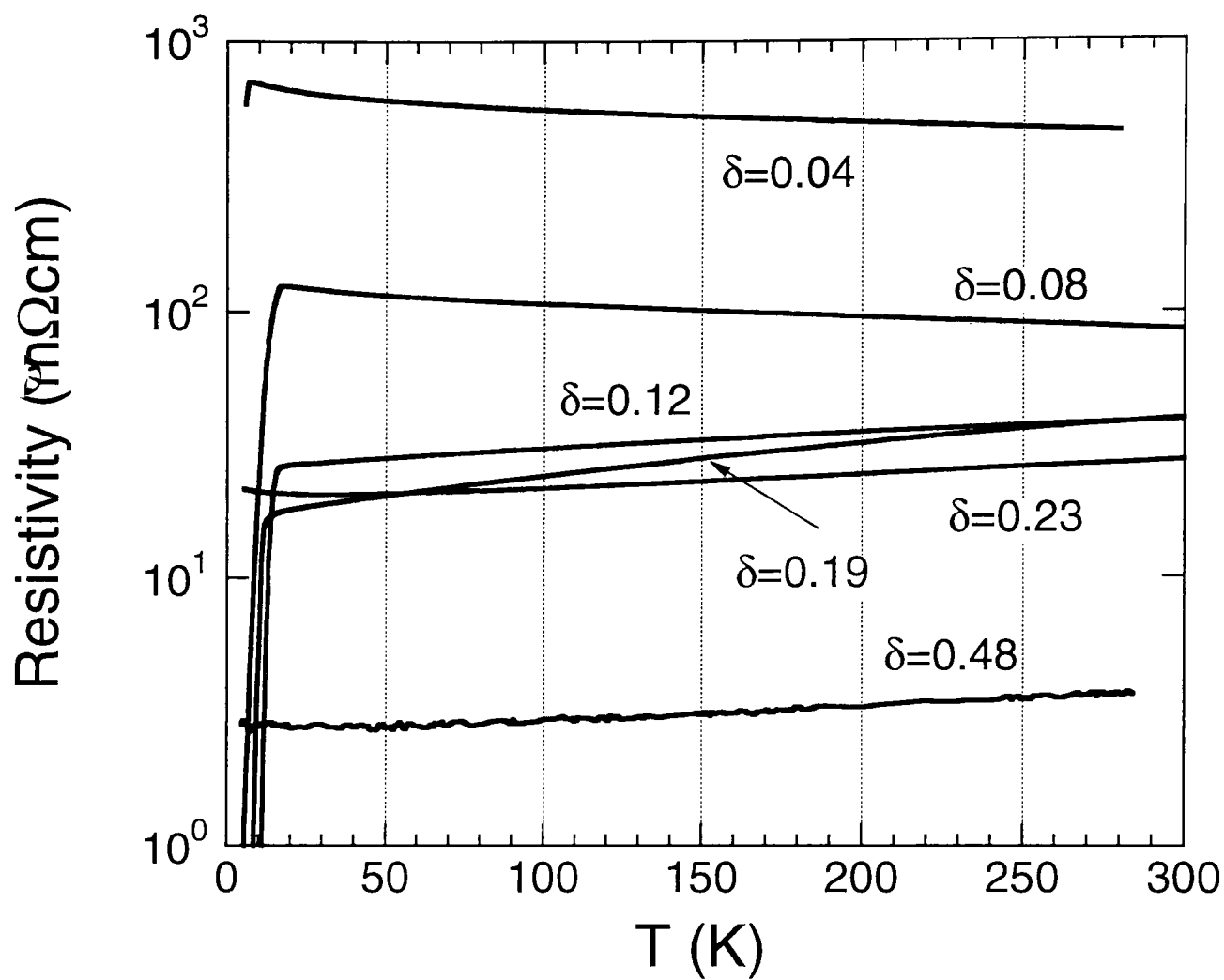


図3.6 種々の定比Bi2201相の電気抵抗率測定

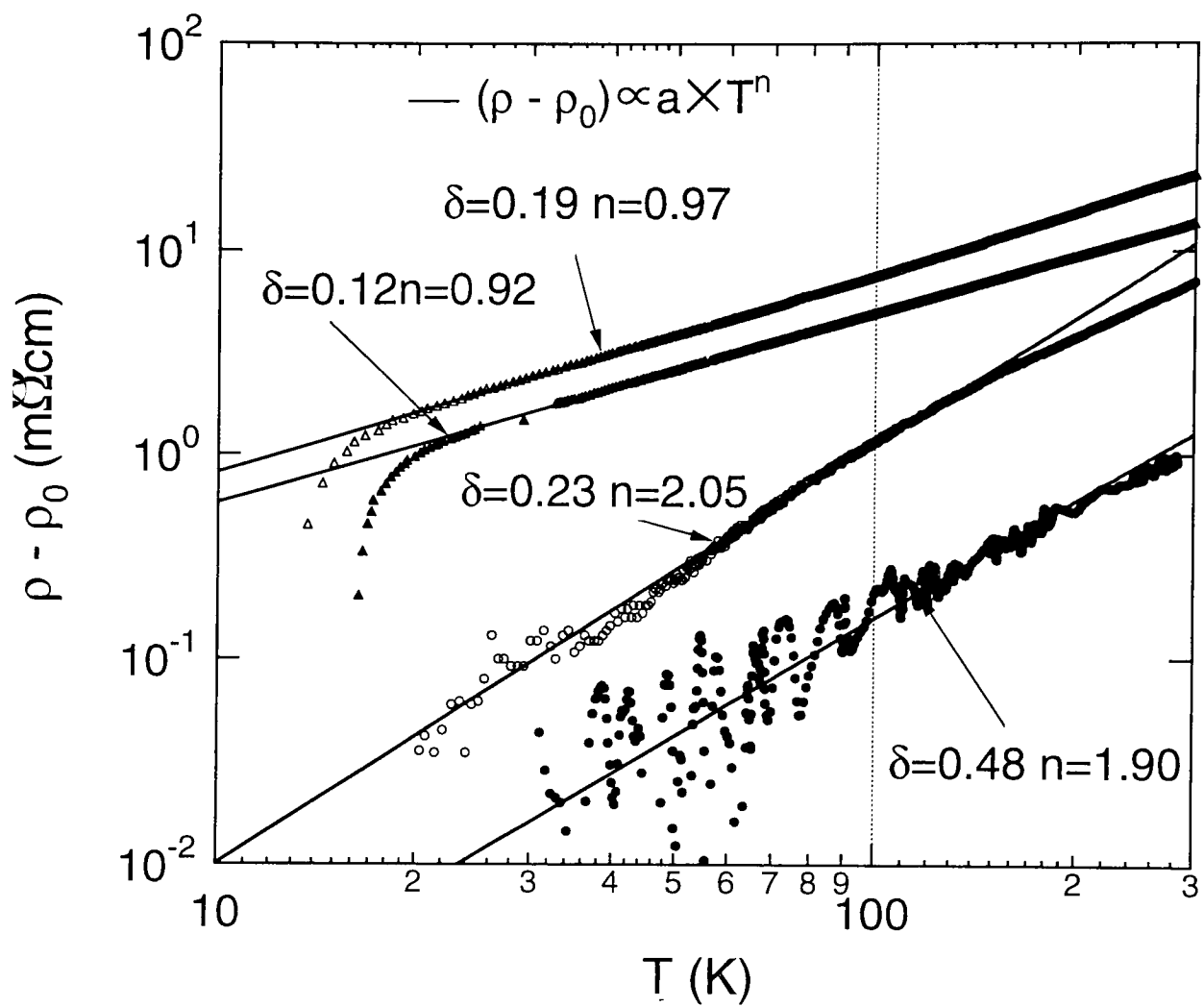


図3.7 種々の定比Bi2201相の電気抵抗率測定

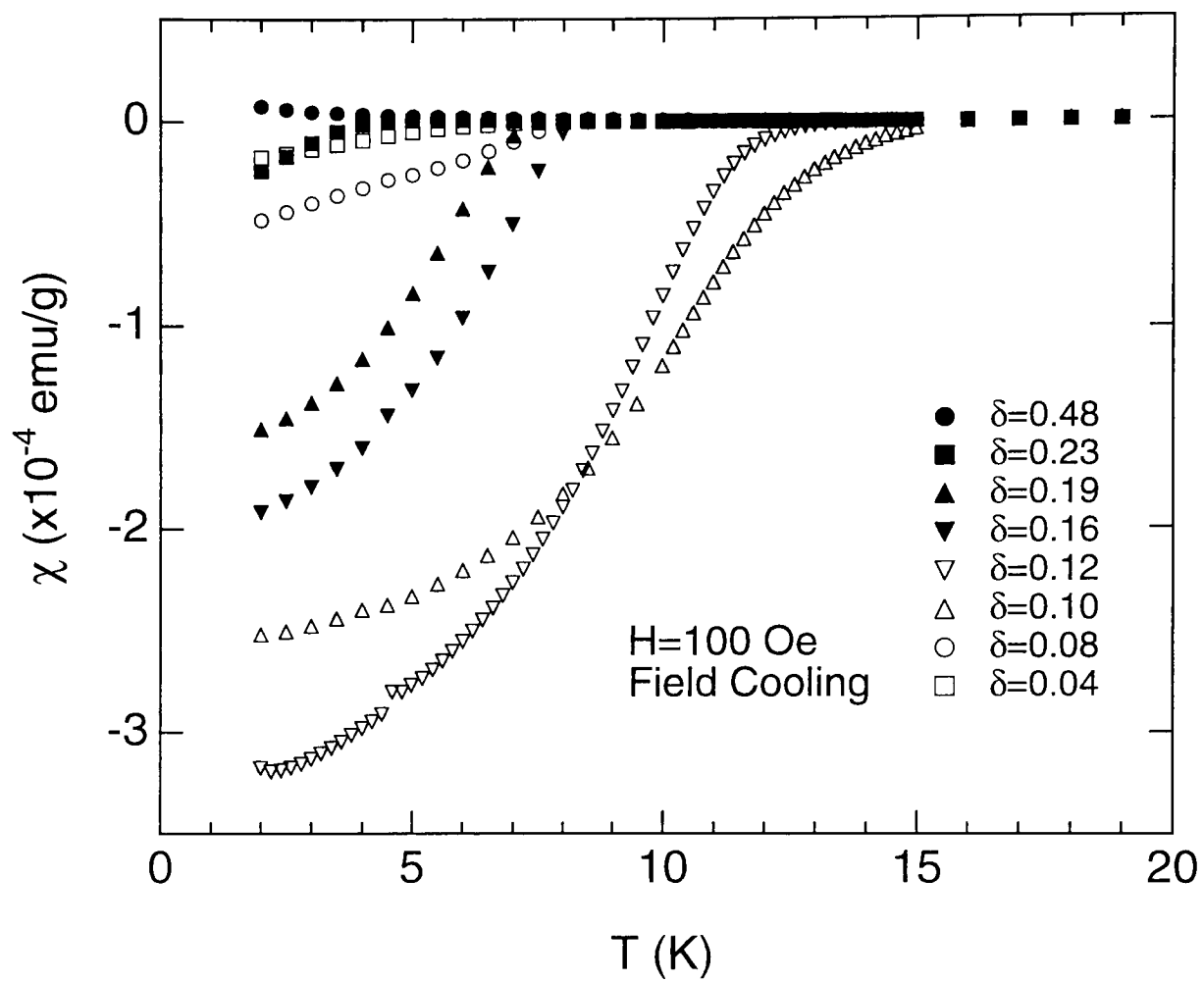


図3.8 種々の定比Bi2201相の直流帯磁率測定

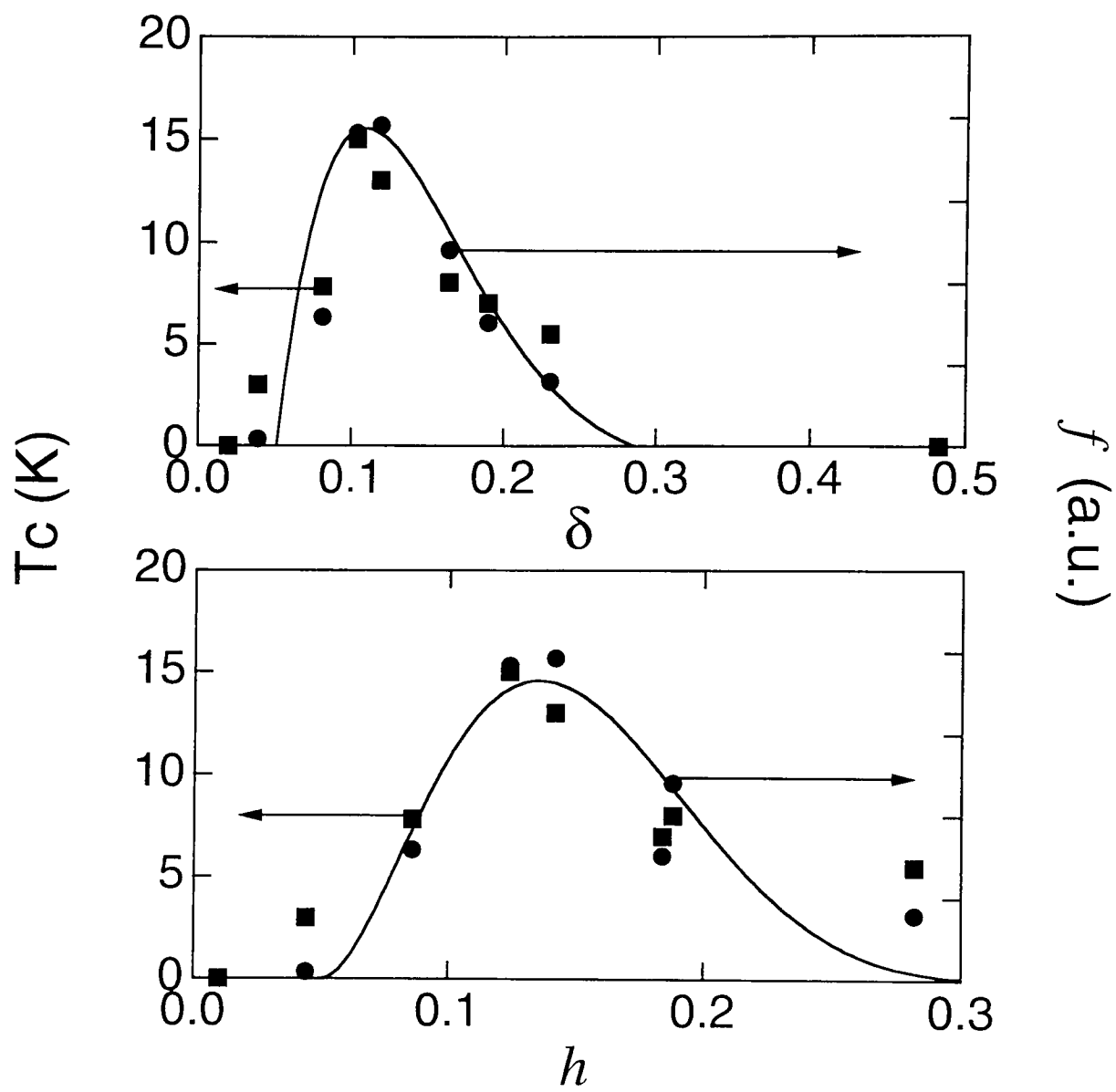


図3.9 T_c および超伝導体席分率 f の δ (a)および h (b)依存性

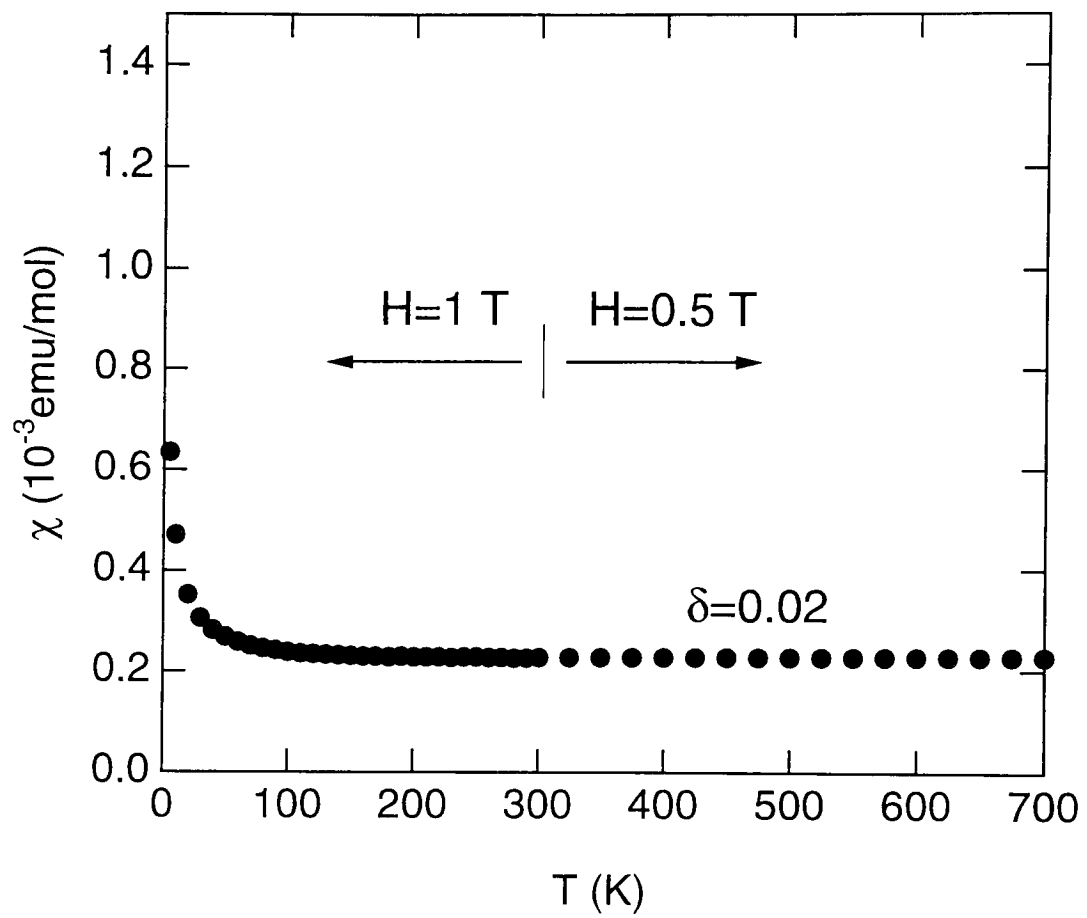


図3.10 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ 相の直流磁化率

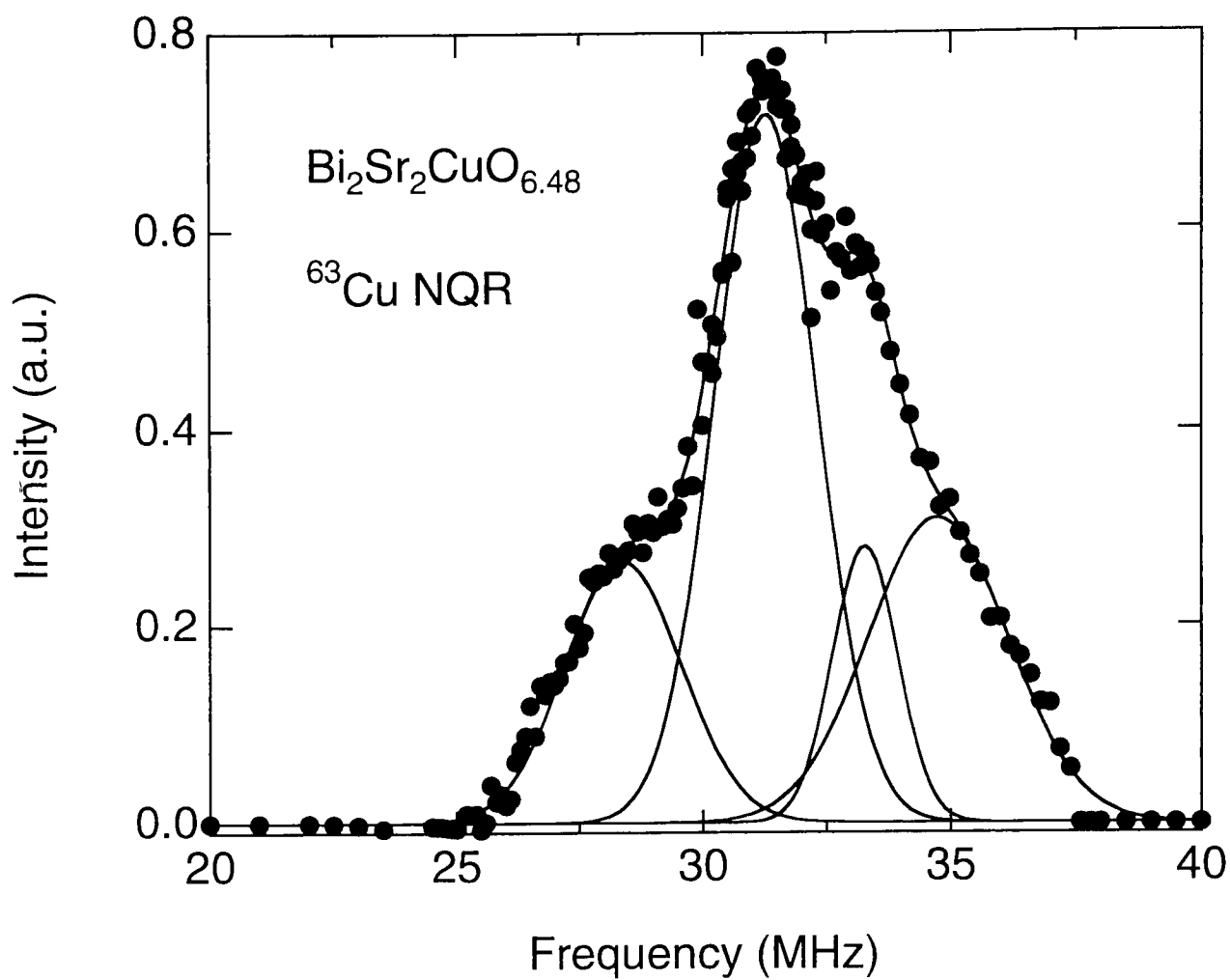


図3.11 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.48}$ 相の1.3KにおけるNQRスペクトル

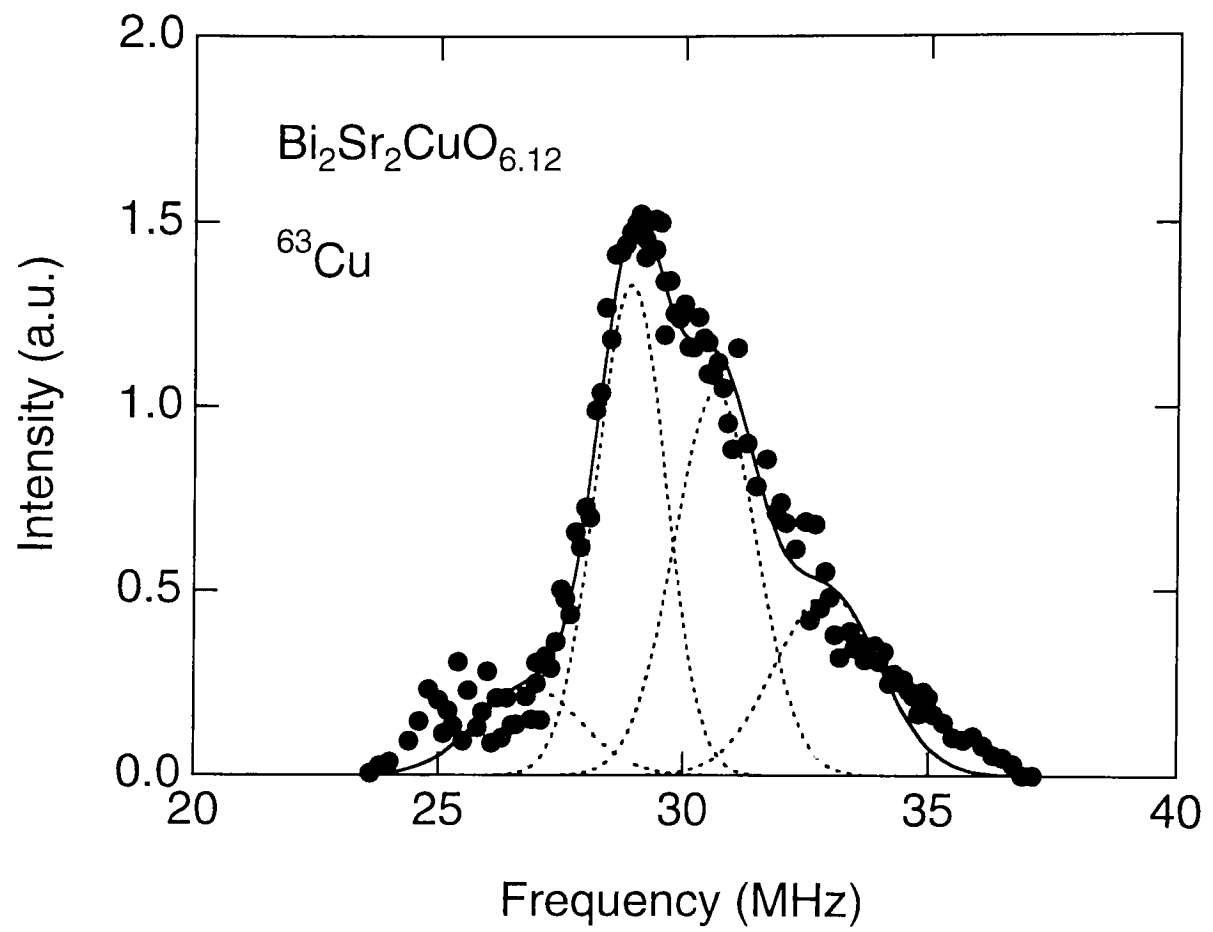


図3.12 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.12}$ 相の1.3KにおけるNQRスペクトル

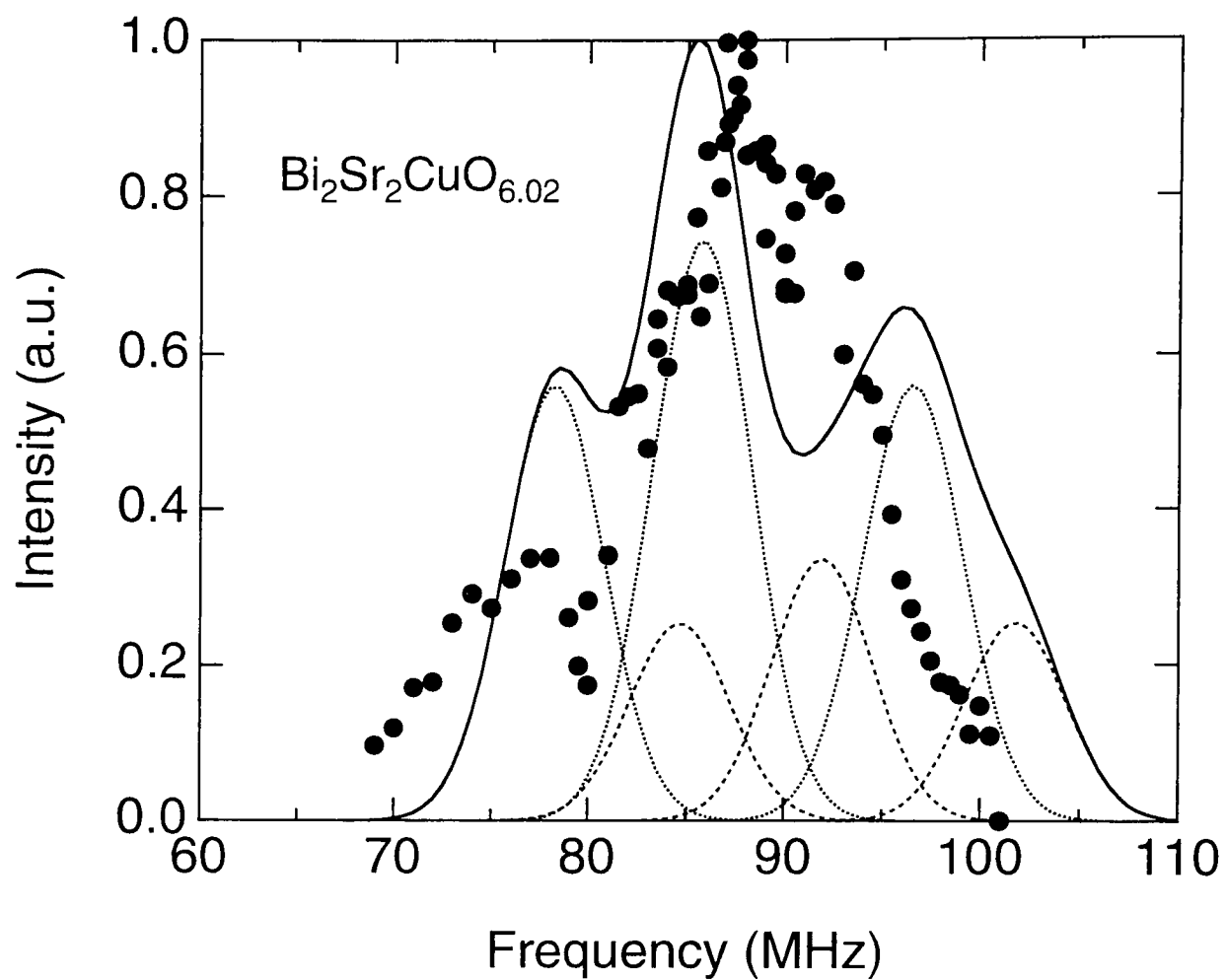


図3.13 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ の1.3KにおけるAFNRスペクトル

Sample No.	δ	$n, \sigma^{(1)}$	ν_{Bi}	$n, \sigma^{(1)}$	h
1	0.483	5, 0.012	3.121	3, 0.006	0.724
2	0.398	3, 0.015	- ⁽²⁾		
3	0.231	3, 0.020	3.090	2, 0.008	0.282
4	0.190	3, 0.018	3.098	3, 0.011	0.184
5	0.164	3, 0.019	3.070	3, 0.013	0.188
6	0.119	3, 0.012	3.048	3, 0.011	0.142
7	0.103	3, 0.015	3.041	3, 0.007	0.124
8	0.081	4, 0.010	3.038	3, 0.007	0.086
9	0.039	4, 0.011	3.017	3, 0.008	0.044
10	0.020	3, 0.005	3.015	2, 0.003	0.010

表3.1 定比Bi2201相の各試料の過剰酸素量 δ 、Biの価数 ν_{Bi}
および平均のホール濃度 h

⁽¹⁾ n は測定回数、 σ は標準偏差を表わす。

⁽²⁾試料の量が少なかったので測定できなかった。

Compound	H_{hf} (kOe)	$^{63}\text{v}_Q$ (MHz)	θ (degree)	$ A-4B $ (kOe/ μ_B)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$	~ 76	22~30	65~90	109 (127 ^d)
$\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7^{\text{a}}$	86.2	20.44(± 1.3)	81(± 9)	144 ^d
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6^{\text{b}}$	79.65	22.87	90(± 10)	132.8 ^d
$\text{La}_2\text{CuO}_4^{\text{c}}$	81.86	31.9	79	136.4 ^d

表3.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ 相および他の酸化物超伝導体の母体物質である反強磁性相の H_{hf} , $^{63}\text{v}_Q$, θ , $|A-4B|$ の値。

^a 文献 [87]、^b 文献 [81]、^c文献[83]。

^d 理論計算により求められた $\mu_{\text{Cu}}=0.6$ [86]を用いて計算された値。

第4章 Bi2212相に関する実験結果と考察

4.1 試料の評価と構造解析

まず試料の合成条件を確立するため、種々の雰囲気において、定比 Bi2212 相の合成を行った。まず従来の報告にあるように、空気中や酸素気流中 800～900 °C において合成を試みたところ、ほぼ単相の試料が得られるものの、Bi2201 相などの別の相の混在が見られた。特に酸素気流中での熱処理に比べて平衡酸素分圧 (P_O) が小さい空気中の方が、より Bi2212 相単相に近い試料が得られた。次により低い P_O で合成をするため、窒素気流中で熱処理を行ったが、試料が完全に分解してしまうことが明らかになった。

そこで、空気中 (O_2 約 0.2atm) と窒素気流中 (O_2 約 1×10^{-3} Torr) の中間の P_O で合成をおこなうため、ガス混合器で酸素ガスおよび窒素ガスを種々の比で混合した気流中での熱処理を行った。

図 4.1 に 2 種類の雰囲気で熱処理が行われた定比 Bi2212 相の XRD パターンを示す。図 4.1(a) は酸素 1%820 °C で 48 時間熱処理を行ったもので、ほぼ単相の試料が得られているものの、矢印で示したように Bi2201 相が不純物としてまだ残っている。さらに酸素分圧の低い雰囲気での合成条件を検討するため、0.2%酸素気流中で DTA 測定を行った。

図 4.2 に、0.2%酸素気流中で行った DTA 曲線を示す。この DTA 測定の出発物質として、原料 (Bi_2O_3 、 $SrNO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO) を所定の比に混ぜて空気中 600 °C で仮焼きし、さらに水素気流中 250 °C で熱処理した粉末試料を用いた。図 4.2 の昇温時において、3つの発熱ピークが観測されている。この発熱ピークの起源を調べるため、同じ出発試料を同じ雰囲気において図 4.2 の矢印で示した3つの温度まで上げた後クエンチした試料について粉末 X 線回折を行った。まず 770 °C からクエンチした試料では、出発原料のパターンに加えて Bi2201 相が生成するのが見られたが、Bi2212 相は確認されなかった。次に 785 °C からクエンチした試料では Bi2201 相の分率が減少して Bi2212 相が生成しているのが確認された。さらに 850 °C からクエンチものは、 $Bi_2Sr_2CaO_6$ と Cu_2O の 2 相に分解しているのが確認された。したがってこの雰囲気において Bi2212 相の生成条件は非常にせまい 785 °C 付近のかなり狭い温度範囲にあることが明らかとなった。また出発物質として、水素気流中での熱処理をしていないものは DTA 曲線

における発熱ピークがかなりブロードになり、850℃における分解を示すピークしか観測できなかった。このことは、この雰囲気における Bi2212 相の単相化には、この水素気流中における熱処理が不可欠であることを示している。したがって Bi2212 相の単相試料を得るための合成条件として、0.2%酸素気流中 785℃で熱処理を行うこととした。この条件で 48 時間熱処理を行い、クエンチして得られた試料の粉末 X 線回折パターンが図 4.1(b) である。単相の定比 Bi2212 相が得られているのがわかる。

次に図 4.3 に、先程の単相の定比 Bi2212 相の各回折ピークを示した。この図において、回折パターンの上部に示した指数は、変調構造を考えずに単位格子を $a = 5.410\text{\AA}$ 、 $c = 30.89\text{\AA}$ の擬正方晶でとったもので指数付けをしてある。さらに回折パターンの下部に変調構造による主なサテライトピークを示してある。これらのサテライトピークは Bi2201 相と同様、変調構造を次の回折ベクトルで表わすことができる（式 3.1）。

$$\mathbf{q}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{k}^*$$

図には 4 つの指数 $hk\ell m$ を示した。変調ベクトル \mathbf{k}^* は、 \mathbf{b}^* 方向にあり、図 4.3 のサテライトピークから

$$\mathbf{k}^* = 0.206\mathbf{b}^* \quad (4.1)$$

と決定された。すなわち変調構造の方向は \mathbf{b} 軸方向で、その周期は \mathbf{b} 軸の約 5 倍であることがわかる。

また、図 4.4 に単相の Bi2212 相の試料をさらに種々の熱処理を行って、酸素量を変化させた試料の XRD パターンを示す。図 (a) は O_2 0.2% で単相化した試料、(b) はそれを窒素気流中 775℃で熱処理をした試料、(c) は酸素気流中 400℃で熱処理をした試料のパターンである。(b) の試料は、より高い温度で熱処理を行うと分解することが明らかになった。すなわち、いったん単相化された Bi2212 相は、窒素気流中では 775℃まで準安定に存在することがわかる。

4.2 酸素量および Bi 価数の測定

単相化された Bi2212 相の各試料について、クーロメトリー法により酸素量および Bi の価数を決定した。表 4.1 に各試料の酸素量および Bi の価数 v_{Bi} の測定結果を示す。

0.2%酸素気流中で合成した試料が、非常に大きい δ の値を示している。この値は 1 気圧酸素気流中 400℃で熱処理した試料の δ よりも大きく、酸素の化学ポテンシャルから考えると矛盾している。おそらく水素気流中で熱処理した出発試料の反応性に関連していると思われるが、詳細は不明である。このことについて、4.3 節で物性測定の結果と関連させて議論する。

次に、各試料の格子定数の過剰酸素量（組成式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における δ ）依存性を図 4.5 に示す。Bi2201 相の結果と同じく、 δ が減少するのにもなって a 軸長、 c 軸長ともに増加している。しかしながら Bi2201 相では、 δ が変化するのにもなって変調構造の周期および方向が変化していたが、この Bi2212 相では δ によらずほとんど一定であった。

また窒素気流中での熱処理では、 δ は 0.17 までしか減少させられなかった。本研究における Bi2201 相の場合と同様に、Ti ゲッターを用いてより低酸素分圧下、より低温で熱処理を試みたが、さらに δ を減少させることは成功しなかった。したがって、DTA 測定の結果にも現れているように、定比 Bi2212 相では Bi2201 相と比較して熱的に安定な領域が狭いことを示している。

さて、表 4.1 に示した Bi2212Bi 価数の値を δ に対してプロットしたものが図 4.6(a) である。また、Cu1 原子あたりの平均キャリア数 $h = (3 - v_{\text{Bi}}) + \delta$ を δ に対してプロットしたものを図 4.6(b) に示す。Bi2201 相と同様に δ の増加にともない v_{Bi} も増加するので、それに補償される形で δ による h の増加が抑えられていると見なすことができる。

4.3 電気抵抗率および交流帯磁率測定

まず、図 4.7 に 0.2%酸素気流中において合成された定比 Bi2212 相の電気抵抗率および交流帯磁率測定の結果を示す。この試料の T_c は交流帯磁率のオンセットが 96K と、従来の Bi2212 関連化合物の中では最も高く、超伝導体積分率も図 4.7 の中の Y123 相のものほぼ同じ大きさを示している。また 0 抵抗を示す温度も 89K と、従来報告されている系の中では最も高い。すなわち Bi2212 化合物群における本質的な超伝導相は、この定比 Bi2212 相であると考えられる。

この定比 Bi2212 相の酸素量を変化させた試料について、電気抵抗率測定および交流帯磁率測定を行った。それらを図 4.8 および 4.9 に示す。これらの結果を見ると、 δ が 0.63 から 0.17 まで変化しているにもかかわらず、 T_c が約 20K ほど変化するだけで、いずれの試料も超伝導を示している。また図 4.8 から明らかなように、いずれの試料も T_c 以上の常伝導領域で抵抗率が T-linear な振る舞いを示している。これらの結果は、オーバードープ金属相、超伝導相および反強磁性絶縁体相が酸素量変化だけで得られた Bi2201 相の結果とは対照的である（置換型の Bi2212 相では Ca サイトを Y など +3 価のイオンで置換することによって反強磁性相が得られている [84, 85, 90–93]。）。また、本研究の定比 Bi2212 相の試料はすべて超伝導を示すが、クーロメトリー法から見積もられた平均のホール濃度は、他の銅酸化物に比較するとかなり大きく、超伝導を示す領域が広いことがわかる。

この Bi2212 相の物性の δ 依存性について議論する。一般に空気中で合成された Bi2212 相は、電子状態図（図 1.3）の T_C が最大となるところから、少しキャリアー濃度の大きい、いわゆるオーバードープ領域に存在するとされている [41, 94, 95]。したがって、より過剰酸素量を増加すればオーバードープ金属相が得られると期待されるが、実際には T_C が減少するだけで、金属相が得られないという結果が報告されている [95, 96]。Kato らは HIP 法を用いて高酸素圧下で合成された Bi2212 相について、直流帯磁率を測定した。その結果、 T_C より高温部における帯磁率のふるまいが Curie-Weiss 的であることから、 $\delta > 0.3$ の組成では過剰酸素が結晶中に O_2 の形で入っており、したがって過剰酸素がすべてキャリアー濃度の増加に寄与できないので、物性があまり変化しないのではないかと推察しているが [97]、微視的な構造解析では結晶中に O_2 が存在しているということは報告されていない [71]。しかしながら、0.2%酸素気流中で合成された定比 Bi2212 相よりもそれを 1 気圧酸素気流中で熱処理をした試料において酸素量が小さくなっていることや、 δ の変化によって格子定数が変化しているにもかかわらず物性があまり変化しないこと、図 4.6 に見られるように、酸素量および Bi の価数から求められた平均ホール濃度が他の銅酸化物超伝導体と比較すると大きくなっていること、など本研究で得られた結果は、 δ が大きい試料では O_2 のかたちで過剰酸素が導入されているためであると定性的に説明することができる。いずれにせよ、 δ が大きい試料について中性子線回折など微視的な構造解析を行わねばならないと考えられる。

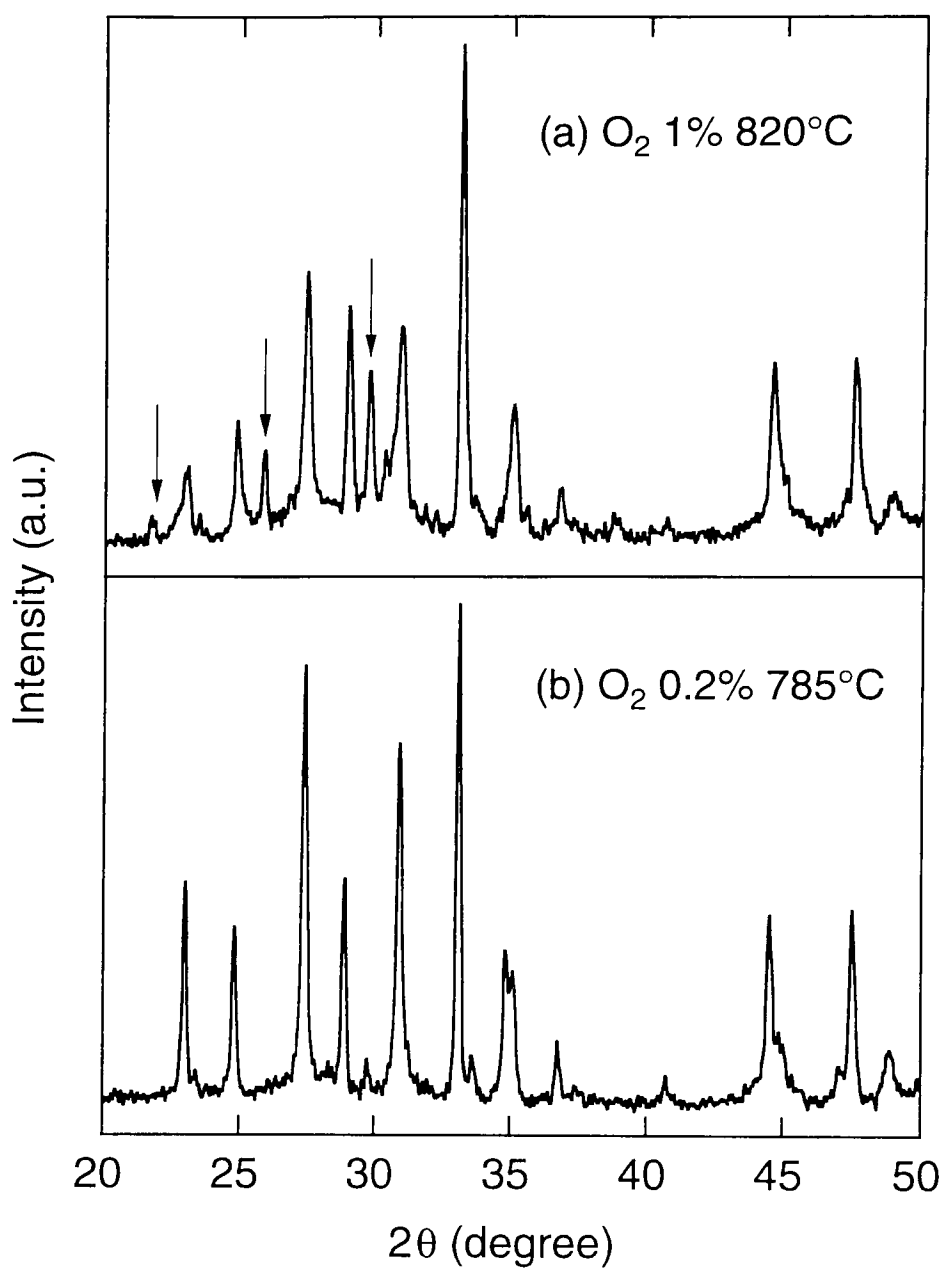


図4.1 異なった酸素分圧下で合成されたBi2212相のXRDパターン
矢印はBi2201相のピークを示す。

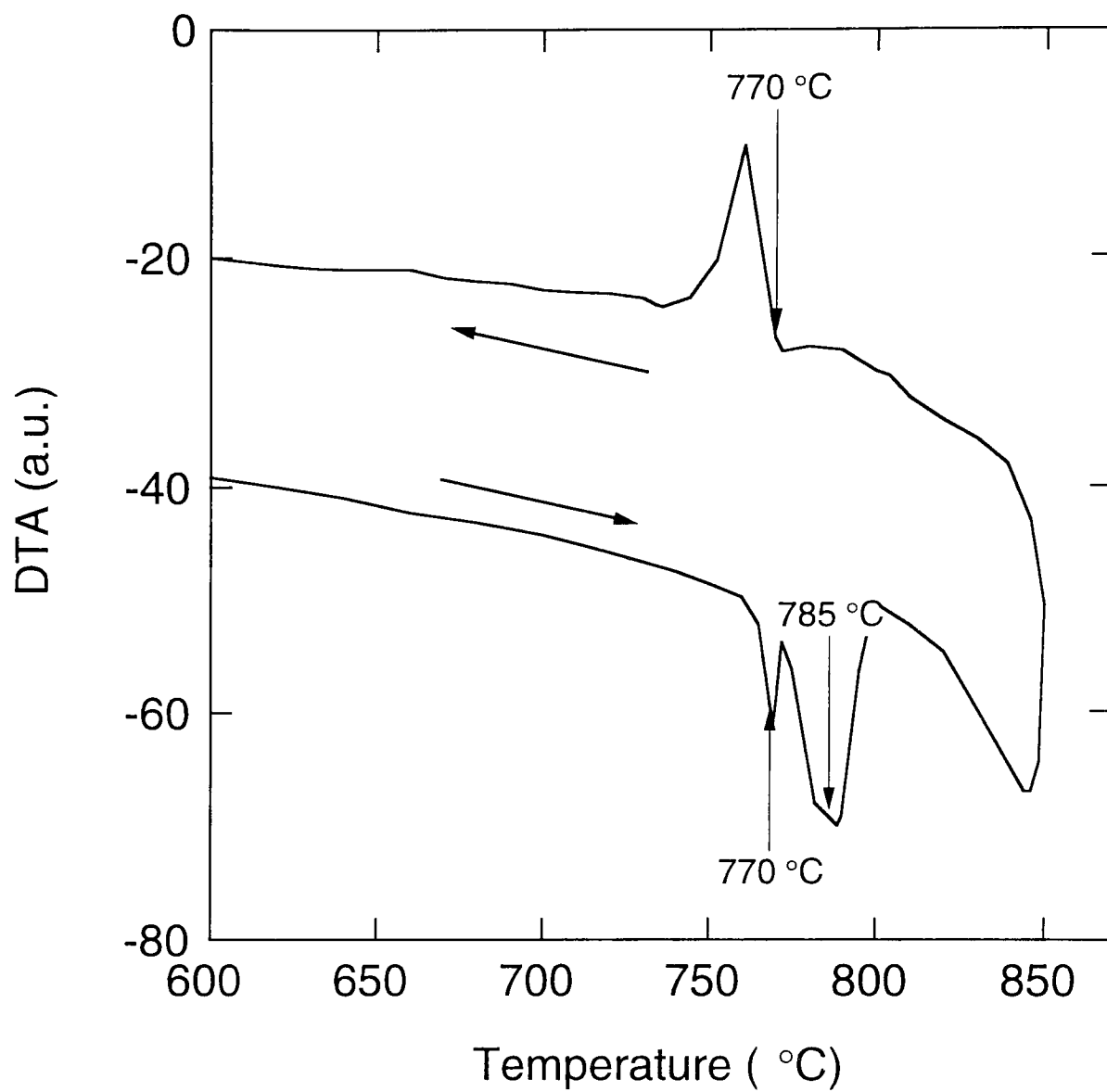


図4.2 Bi₂2212相のDTA曲線

0.2%酸素気流中に行い、水素気流中250℃で熱処理をしたものを出発物質とした。

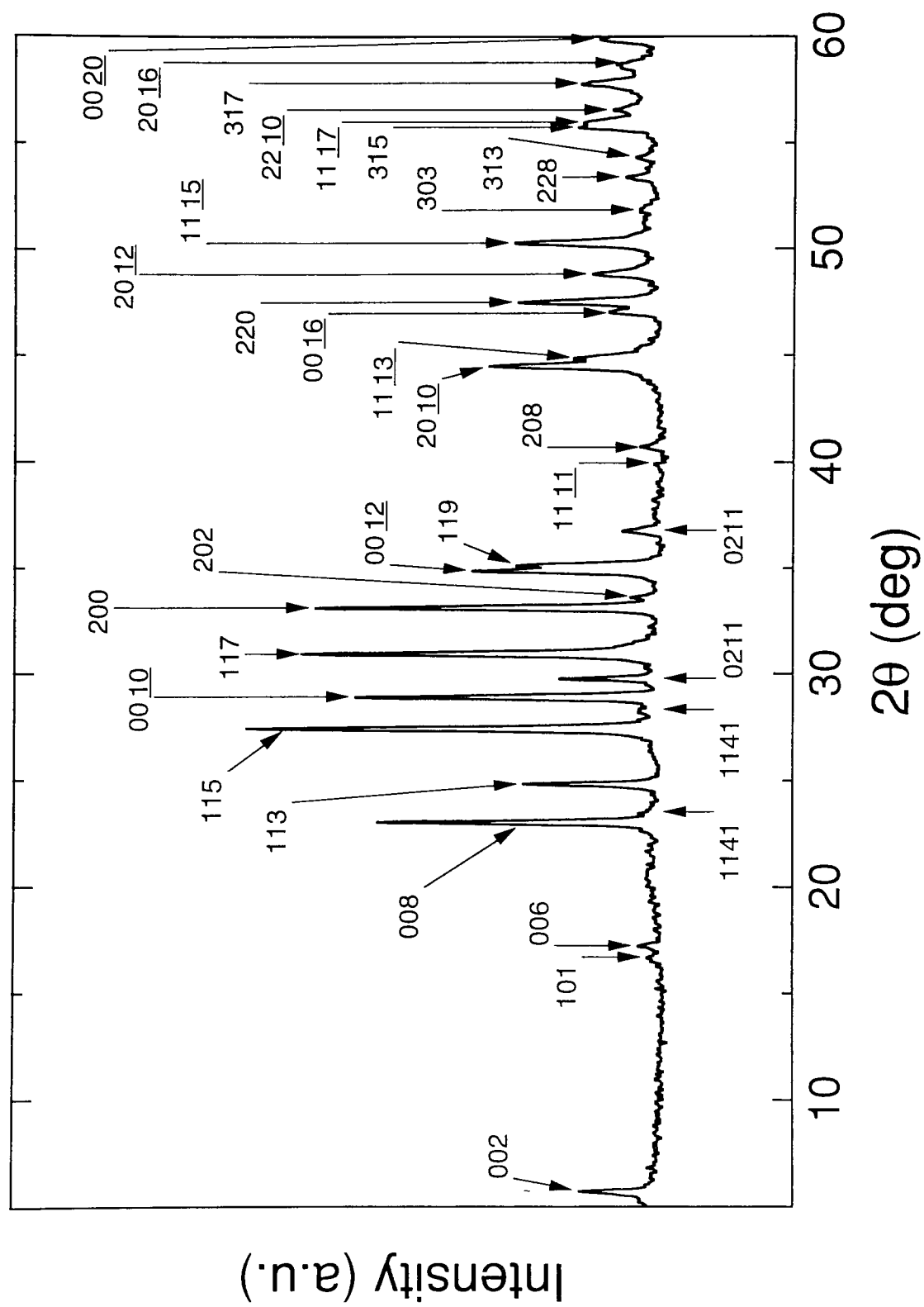


図4.3 定比Bi₂2212相のXRDパターンにおける各ピークの指数づけ

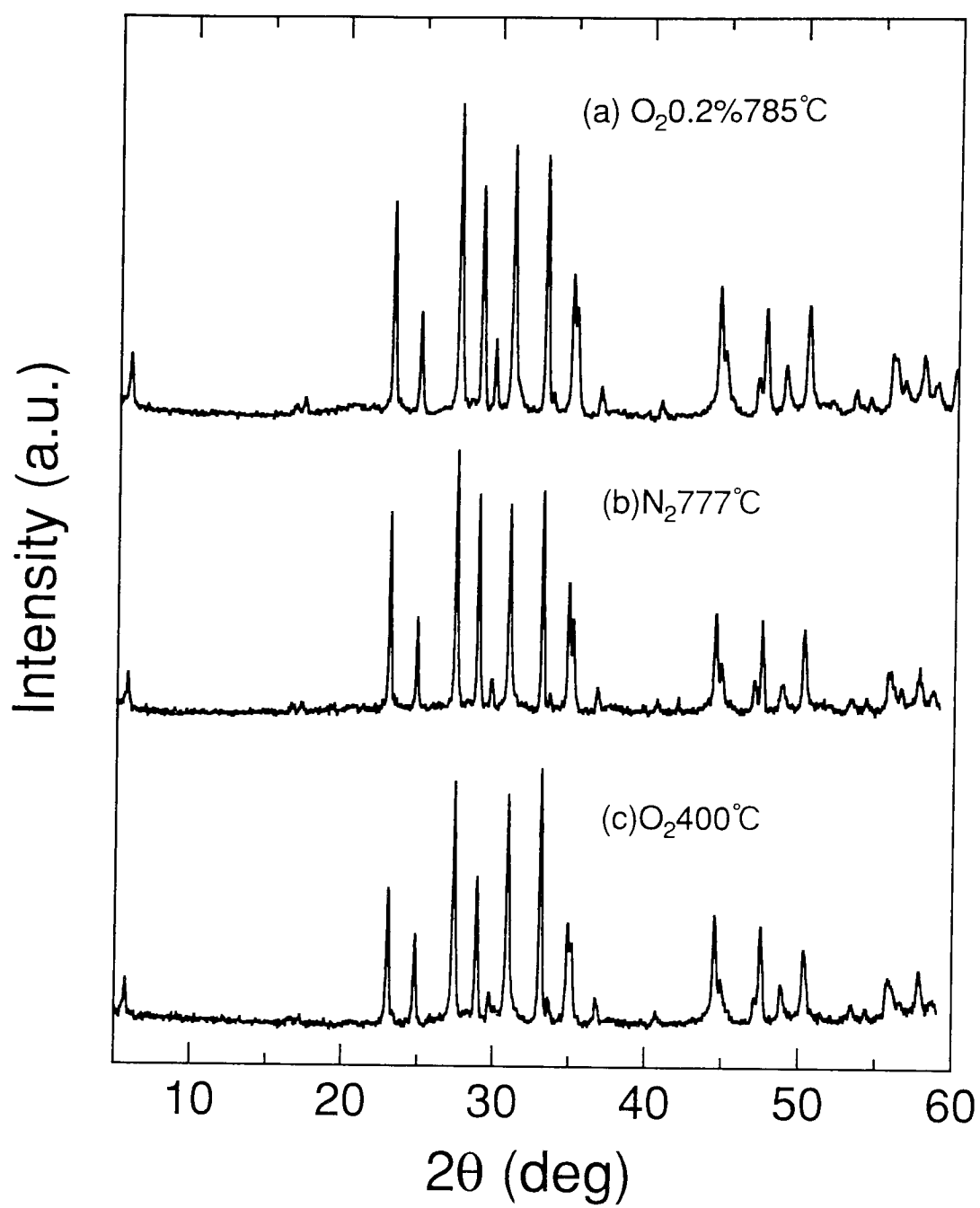


図4.4 定比Bi₂2212相のXRDパターン

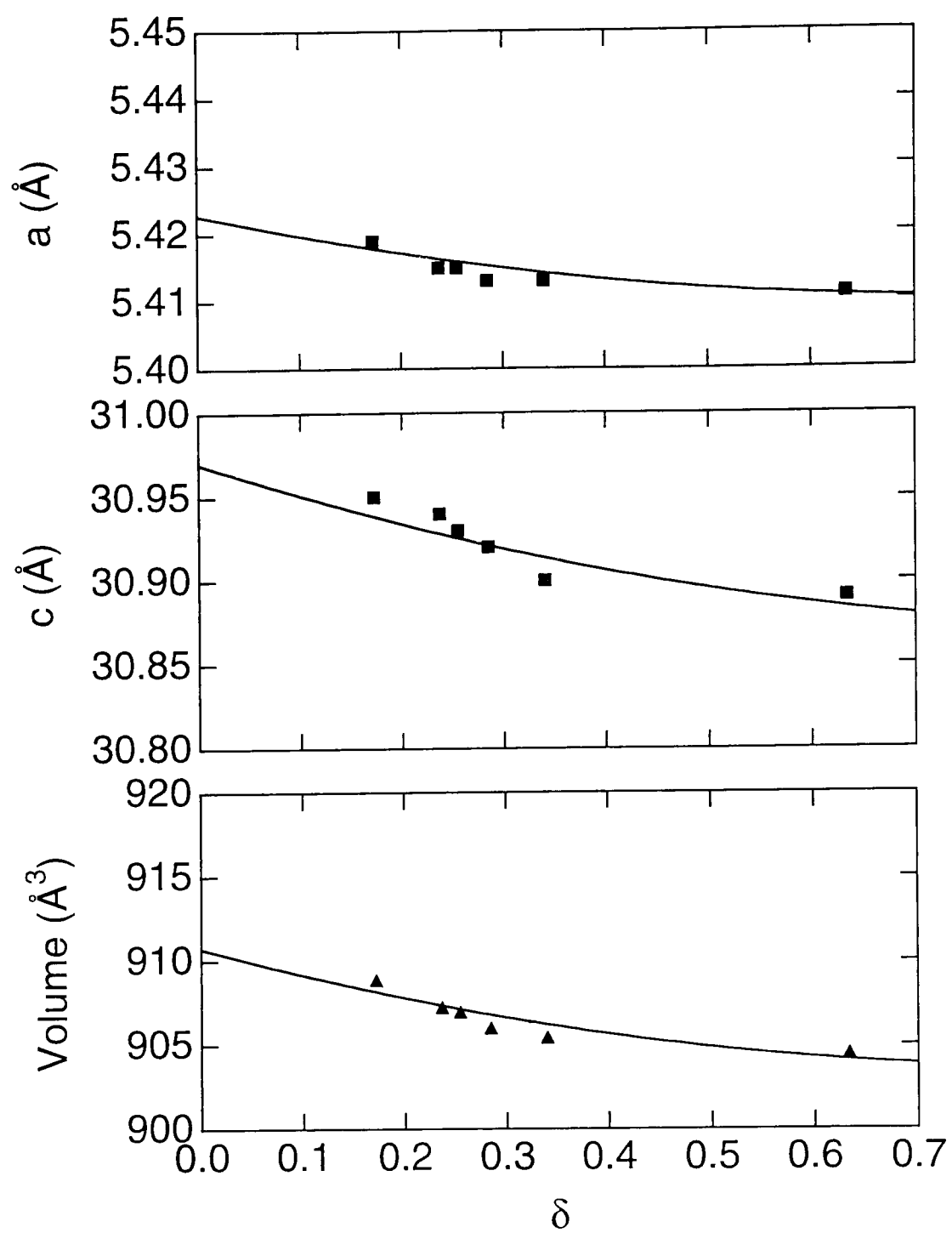


図4.5 定比Bi2212相の格子定数の過剰酸素量依存性

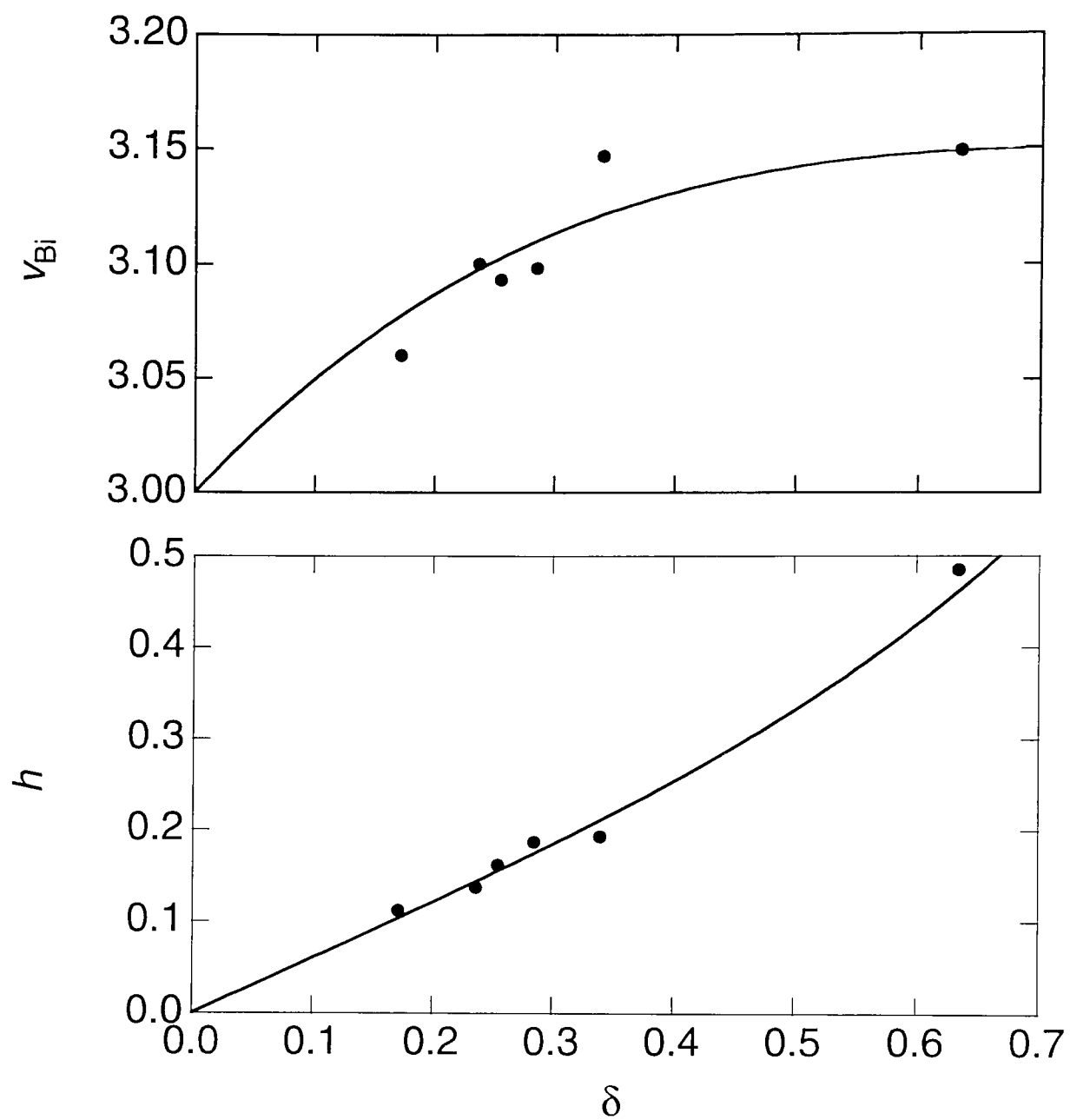


図4.6 定比Bi2212相のBiの価数および平均ホール濃度の δ 依存性

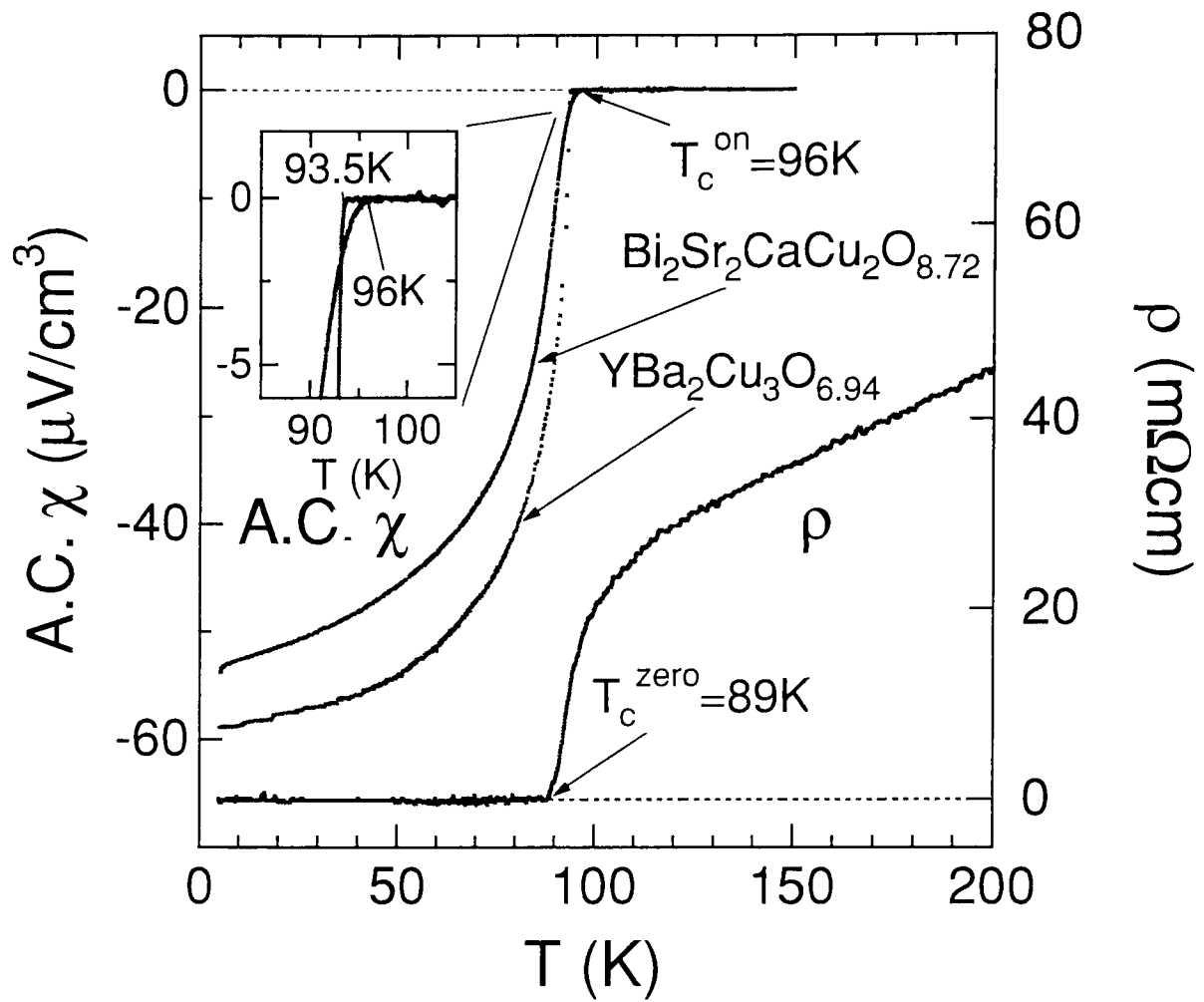


図4.7 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.60}$ の試料の電気抵抗率および交流帯磁率の結果

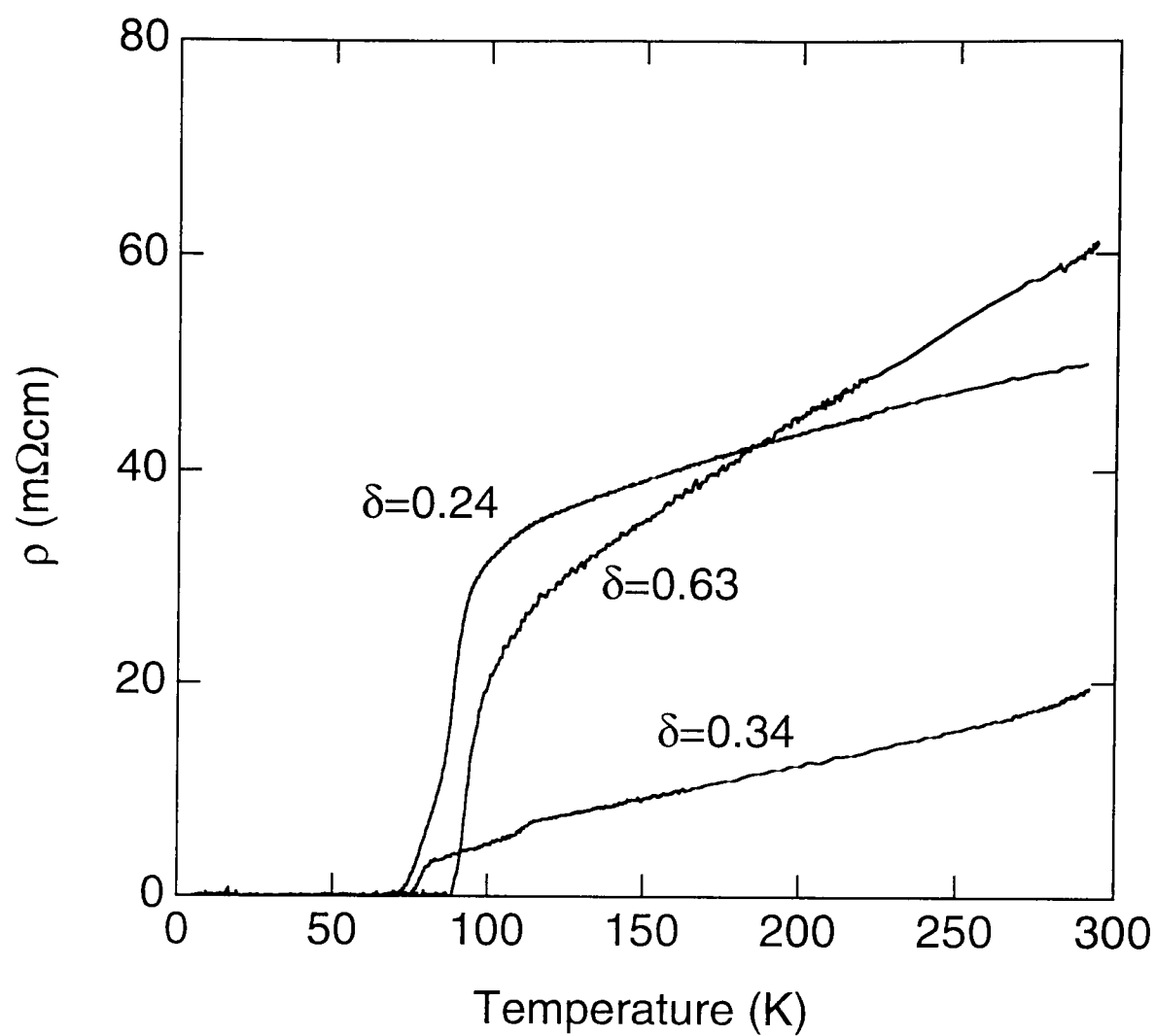


図4.8 種々の酸素量を持つ Bi2212 相の抵抗率測定

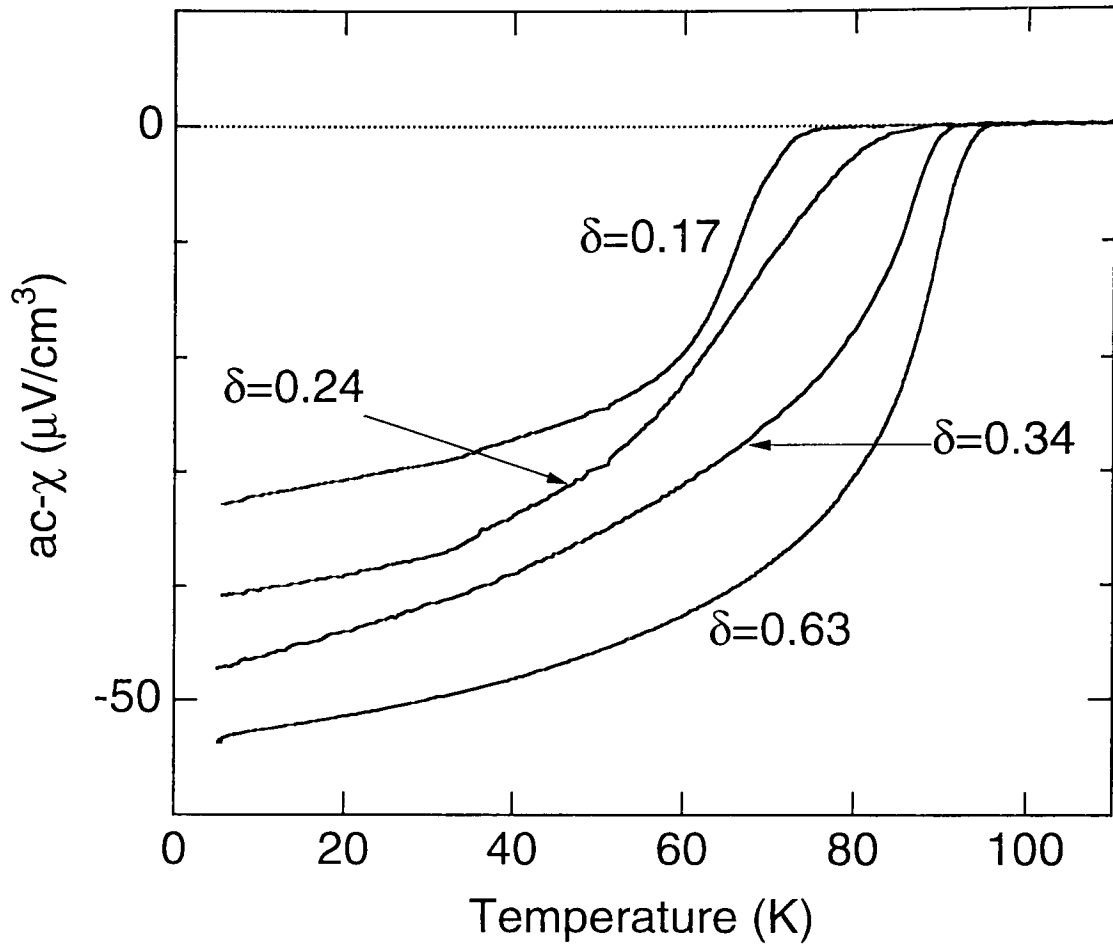


図4.9 種々の酸素量を持つ定比Bi2212相の交流帯磁率測定

Sample No.	δ	$n, \sigma^{(1)}$	ν_{Bi}	$n, \sigma^{(1)}$	h
1	0.172	5, 0.014	3.060	4, 0.008	0.112
2	0.255	3, 0.018	3.093	3, 0.006	0.162
3	0.237	3, 0.010	3.100	2, 0.015	0.137
4	0.285	3, 0.014	3.098	2, 0.009	0.187
5	0.340	2, 0.012	3.147	2, 0.014	0.193
6	0.634	6, 0.015	3.149	3, 0.009	0.485

表4.1 定比Bi2212相の各試料の過剰酸素量 δ 、Biの価数 ν_{Bi} および平均のホール濃度 h

⁽¹⁾ n は測定回数、 σ は標準偏差を表わす。

Sample 6が O_2 0.2%気流中で単相化された試料。Sample1～3はSample 6を窒素気流中で熱処理したもの、また4, 5は同じく酸素気流中で熱処理した試料。

第5章 Y247相に関する実験結果と考察

5.1 マクロな試料評価

図 5.1 に (a) 固相反応法および (b) 錯体重合法の 2 種類の合成方法で得られた Y247 相の XRD パターンを示す。以降、固相反応で作成した試料を Sample A、錯体重合法で作成した試料を Sample B とする。両試料とも単相の Y247 相の X 線パターンを示しており、その格子定数は Sample A が、 $a = 3.841\text{\AA}$, $b = 3.877\text{\AA}$, $c = 50.47\text{\AA}$ 、Sample B では、 $a = 3.835\text{\AA}$, $b = 3.872\text{\AA}$, $c = 50.43\text{\AA}$ であった。すなわち X 線回折の結果は、実験誤差程度の格子定数の違いが見られる以外、この 2 種類の試料がほぼ同一であることを示している。クーロメトリー法による酸素量測定の結果、これらの 2 つの相の酸素量は、 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の組成式において、Sample A が $\delta = 0.02 \pm 0.01$ 、Sample B において $\delta = 0.08 \pm 0.01$ であった。このように、マクロな試料評価において Sample A および B に大きな差異は認められない。次に、Sample A を窒素気流中で熱処理して得られた酸素の欠損した Y247 相の格子定数とクーロメトリー法を用いて決定された酸素欠損量 δ の関係を図 5.2 に示す。この図には Y123、Y124 相の格子定数も合わせて示した。Y247 相の酸素量変化はシングルチェーンサイトの酸素の出入りによって引き起こされる。Y247 相の a 軸および b 軸は δ によってあまり変化していないが、図 5.2 を見ると、バルクの Y123 相または Y124 相の a , b 軸の大きいほうにより近くなるように変化しているとみなすことができる。また c 軸長は、バルクの Y123 相および Y124 相から見積もられる値よりも小さくなっているが、格子の体積は少し大きくなっている。したがって平均のユニットセルの大きさから考えると、Y247 相では全体として ab 面方向に引き伸ばされて c 軸長が少し縮むような化学的圧力を受けているとみなすことができる。

5.2 交流帯磁率および抵抗率測定

Sample A および Sample B の示す物性において最も特徴的なことは、1.2.3 節で述べたように両試料の間で T_C が大きく異なることである。図 5.3 に、2 種類の Y247 相の粉末試料の交流帯磁率の結果を示す。この図には比較のために Y123 および Y124 相の結果も合わせて示してある。Sample A の T_C は約 65K、また Sample B の T_C は 93K

である。Sample A の転移温度付近における帯磁率の減少は Sample B に比較してややブロードであるが、超伝導体積分率は Sample A の方が比較的大きい。しかしながらこれら 2 つの Y247 相の超伝導体積分率は、Y123 および Y124 相に比較すると明らかに小さく、転移の際の帯磁率の減少も急峻ではない。1.1.1 節でも述べたように、一般に高温超伝導体では磁場侵入長が大きいため、超伝導体積分率や転移のシャープさは試料の結晶性および粒径に左右される。したがって定量的に比較するのは困難であるが、粒径がこれらの系でそれほど変化していないとすれば、2 つの Y247 相の超伝導性は、明らかに Y123、Y124 相のそれに比べて悪くなっており、その原因は結晶性にあると考えられる。すなわち、Sample A および B ともに格子欠陥や酸素配列の乱れなど、X 線回折では観測されないような微視的な構造の乱れを含むことが示唆される。

次に図 5.4 に Sample A を窒素気流中で様々な温度において熱処理を行った試料について帯磁率を測定した結果を示す。酸素欠損量 δ が増加するに従い、超伝導転移温度および体積分率が減少している。また、酸素量が最も欠損した $\delta = 0.97$ の試料では、4.2K まで超伝導を示さない。

次に図 5.5 に種々の酸素量を持つ Sample A の試料について、電気抵抗率測定を行った結果を示す。帯磁率の結果と同様、酸素量が減少するにしたがって、 T_C が減少し、 $\delta = 0.97$ の試料では超伝導転移は見られない。さらに注目すべき点は、帯磁率測定で超伝導を示さなかった $\delta = 0.97$ の試料が、低温まで金属的な電気伝導性を示していることである。一般に銅酸化物系では、超伝導を示す試料からキャリアー濃度を減少させると、超伝導が消失して反強磁性絶縁体となるという電子状態図（図 1.3）が、成立すると考えられている。 $\delta = 0.97$ の Y247 相においても、図 1.3 の電子状態図に従えば、平均のキャリアー濃度が超伝導相から減少し、反強磁性絶縁体になることが予想される。しかしながら Y247 相の酸素欠損相の場合は、CuO ダブルチェーンが酸素不定比性をほとんど持たないために、Y124 ブロックがそのまま残っており、系全体のキャリアー濃度はゼロではないと考えられる。しかしながら、逆にキャリアーをもつ Y124 ブロックが存在するならば、なぜそれが超伝導を示さないのかという疑問が生じる。この $\delta = 0.97$ の試料の金属的な振る舞いについては、5.3 節において微視的な構造と合わせて議論を行う。

さて、Y247 相の T_C の酸素量依存性について、いくつか他のグループによっても報告が行われている [49–52]。その結果を我々が Sample A において得た結果（図 5.4）と合わせて図 5.6 に示した。 $\delta = 0$ で 90K 付近の高い T_C を示す試料（以下 HT 試料）と $\delta = 0$ で 60K 付近の T_C を示す試料（LT 試料）と明らかに 2 つのグループに別れている。 T_C の酸素量依存性 $\partial T_C / \partial \delta$ は両方ともほぼ同じ値を示しているが、HT 試料では $\delta = 1$ においても $T_C = 30K$ 付近の超伝導を示すのに対し、LT 試料では先程述べたよう

に $\delta = 1$ において、 $T_C = 0\text{K}$ となる。

このような Sample A および B（または HT 試料および LT 試料）の違いは、何に起因しているのだろうか。5.1 節で述べたように、X 線回折からは両者の違いはほとんど見られない。またクーロメトリー法による酸素量測定の結果もほとんど同じであり、異なった T_C が酸素量の違いであるとは考えられない。すなわち、マクロな試料評価では両試料を区別できない。ところが、明らかに T_C または T_C の酸素量依存性は大きく異なる。X 線回折のコヒーレンス長は約数千 Å 程度であるから、それ以下の領域での結晶性、すなわちミクロな構造の違いが現われていると考えられる。超伝導発現の舞台となる CuO_2 層は、酸素不定比性を持つ Y123 相や他の銅酸化物においてほとんど酸素欠損をしないことが知られている。したがって、この Y247 相におけるミクロな構造の違いとして、

- (1) シングルチェーン上の酸素が、b 軸方向だけではなく a 軸方向にも入り、1 次元的な配列が乱れている。
- (2) シングルチェーンとダブルチェーンが、c 軸方向にランダムに配列する。すなわち、Y123 ブロックと Y124 ブロックのスタッキングフォルトが起こっている。

という原因が、主に考えられる。

(1) については、Y123 相においても酸素欠損した相の酸素配列や、Cu サイトへの他の元素の置換に伴う酸素配列などの観点からいくつか報告がなされており [98]、Y247 相に関しても中性子線回折などにより調べられている [53, 99]。これらの報告によれば、Y247 相の T_C が異なる複数の試料において b 軸方向に垂直な酸素の占有率は 32～46% 程度存在し、 T_C の大小とは独立にいずれの試料においてもシングルチェーン上の酸素配列が乱れていることが示されている。このことから、Sample A および B の T_C の違いの原因として、(1) が主に寄与している可能性は低いと考えられる。

そこで、(2) の c 軸方向のスタッキングフォルトについて調べるために、電子顕微鏡による直接観察を試みた。

5.3 ED および TEM による構造観察

本研究では Sample A および B について加速電圧 100kV、200kV の 2 つの TEM を用いて、微視的な構造観察を行った。まず、図 5.7 および図 5.8 に Sample A, B による典型的な電子線回折パターンを示す。これらのスポットは、 c^* 面の回折、すなわちミラー指数 $h0l$ ($h = n, l = 2m, n, m$ は整数) の回折点に対応し、 c^* 方向の回折点から面間隔はおよそ 50 Å となり、X 線回折の結果と一致する。特徴的なのは、図 5.7

では非常にシャープな回折点が見られているが、図 5.8 では c^* 方向にストリークが見られることである。Sample A, B それぞれについて、複数の結晶粒につき、数十箇所部分を観察を行った結果、Sample A はほぼ図 5.7 にあるような ED パターンを示したが、Sample B では大部分が図 5.8 のようにストリークを引いたパターンを示した。したがって、Sample B では c 軸方向の構造の乱れ、すなわちスタッピングフォルトが Sample A に比べて多く存在することを示唆している。

次に Sample A および B の TEM 写真を図 5.9–5.14 に示す。図 5.9–5.11 は Sample A、図 5.12–5.14 は Sample B の TEM 写真で、また図 5.9 および 5.10 は加速電圧 100kV の装置、その他は 200kV の装置を用いて得られたものである。まず、図 5.9 では、暗い縞と明るい縞が交互に配列している。これらの縞の間隔はそれぞれ 11.6\AA と 13.7\AA で、Y123 相の c 軸長および Y124 相の c 軸長の $1/2$ に対応している。したがって、この図 5.9 での暗い縞および明るい縞は、Y247 構造の Y123 ブロックおよび Y124 ブロックによる像であり、これらが交互に配列している部分は（少なくとも c 軸方向には）理想的な Y247 構造からなると考えられる。（Y-247 と示した部分）ただし、縞の明暗は撮影時のコントラストや、試料の厚みによっても、反転するので、以下の TEM 写真にで見られる縞が、Y123, Y124 どちらのブロックであるかどうかは縞の間隔によって判断した。また、この図 5.9 において 2, 3 のスタッピングフォルトも見られる。図中の S および D はシングルおよびダブルチェーンを表わし、例えば D-S-S-S-D という表記は 2 つのダブルチェーンの間にシングルチェーンが 3 つ含まれる構造が、単位となっていることを示す（理想的な Y247 構造は D-S-D である）。図 5.10 は別の Sample A の TEM 写真で、この図ではスタッピングフォルトは矢印で示したところになく見られず、約 1000\AA 程度の領域で Y247 構造が成長している。この図の白線で囲んだ部分を拡大して撮影したのが、図 5.11 である。図 5.9 の暗い縞が (a) の部分（Y123 ブロック）、暗い縞が (b) の部分（Y124 ブロック）に対応する。また (b) の部分において 2 つのスポットの列の位相がずれているのが見られる。これは図 1.4 の構造図に見られるように、ダブルチェーンにおけるカチオンサイトの位相のずれに対応しているものと考えられる。

一方、図 5.12 は Sample B の TEM 写真であるが、Y247 の領域が存在するものの、その c 軸方向の長さは高々数ユニットセル程度で、Sample A に比べてかなりの数のスタッピングフォルトの存在が見られる。図 5.13 は、別の Sample B の TEM 写真であるが、図 5.12 と同様、かなりの数のスタッピングフォルトが見られ、さらにシングルチェーンやダブルチェーンが連続している領域、すなわち、Y123 や Y124 のブロックからなるマイクロドメインが確認される。それを拡大した図 5.14 において、より明確にマイクロドメインが見られる。図中 I, II, III の領域はそれぞれ、Y123, Y247, Y124 からなるドメインを示している。

以上の結果をまとめると、ED および TEM による Sample A と B の微視的な構造についての比較から、Sample Bの方がより多くのスタッキングフォルトを含んでおり、数ユニットセル程度の Y123 および Y124 のマイクロドメインが数多く存在するということになる。

ここで、5.2 節で述べた、 $\delta = 1$ の Sample A（以下、Sample A'）の金属的な電気伝導性、および超伝導の消失について議論する。Bando らによって行われた、薄膜の Y123 相の超伝導性の研究 [55,56] において、たとえ 1 層だけしか CuO_2 層が存在しなくても、ある条件（キャリアをドーピングする層が c 軸方向の上下ともに配置されねばならないこと）を満たせば、超伝導が発現することが示された。本研究における Sample A' において、シングルチェーン上の酸素がほぼ全て抜けているものの、Y124 ブロックはそのまま残っている。すなわち、Y123 ブロック上のキャリアが消失しても、Y124 ブロックにはキャリアが残っており、このことは Sample A' が金属的な電気伝導性を示すことから明らかである。実際、Cu の平均価数だけを考えると、Y123 相の酸素量 6.5 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 、 $T_C=60\text{K}$) とほぼ同じホール濃度をもっていることになる。それにもかかわらず、Sample A' が低温まで超伝導を示さないのは、Bando らの薄膜の研究との類推から、Y124 ブロックがキャリアのない Y123 ブロックに挟まれているためであると考えられる。換言すると、Y123 および Y124 ブロックにある CuO_2 層間に、超伝導に対して negative な相互作用 (interlayer coupling) が存在するためであると考えられる。この CuO_2 層間の相互作用が、超伝導発現や T_C にどのような影響を及ぼすのかという問題を理論的に取り扱った研究は未だに提出されていない。単体の Nb などの従来の超伝導体では、超伝導-常伝導-超伝導という層状構造を持つ多層膜人工格子が作成され、Josephson 効果による近接効果（しみだし効果）が観測されている [100,101]。一般に近接効果が起これば、超伝導体の電子対が常伝導体にしみだすことにより、クーパ対の密度が小さくなって、 T_C は減少する。すなわち、negative な interlayer coupling を示す。ただし従来の超伝導体はコヒーレンス長が格子定数に比べて十分に長いので、銅酸化物の場合と単純に比較できない。しかしながら、Sample A' において c 軸方向にある程度の大きさ（コヒーレンス長程度の大きさ）を持った Y124 ブロックが成長していれば、超伝導を示すはずである。したがって、negative な interlayer coupling の起源は定かではないが、Sample A' が超伝導を示さないという結果は、少なくとも Sample A' においてコヒーレンス長程度の大きさの Y124 あるいは Y123 のマイクロドメインが成長していないことを裏付けていると考えられ、本研究における TEM 観察の結果を支持している。さらに、Sample A' においてはシングルチェーン上の酸素が抜けて、Y123 ブロックがバルクの反強磁性絶縁体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と同じ状態になっているにもかかわらず、5.4 節で述べるように、 CuO_2 層は反強磁性磁気秩序を示さない。3 次元的

な相互作用が存在しなければ長距離磁気秩序が発生しないことを考えれば、この結果はやはり、c 軸方向に Y123 ブロックのマイクロドメインが成長していないことを裏付けている。

1.2.3 節で述べたように、 $\delta = 0$ で異なった T_C を示す Y247 相についていくつか電子顕微鏡による構造解析の報告がなされ、いずれも低い T_C を示す試料では c 軸方向にスタッキングフォルトが多く見られるという、上で述べたことと正反対の結論を導いている。例えば Berastegui ら [53] は、高分解能中性線回折と TEM を用いて、 $T_C=95\text{K}$ および 89K の試料の比較を行っている。しかしながら、彼等の試料はいずれも錯体重合法、すなわち本研究における Sample B と同様の方法で作成されている。これは彼等が低い T_C としている試料でも本研究での Sample A ($T_C=65\text{K}$) よりもかなり高い T_C を示していることでも明らかである。したがって、単純に本研究での結果と比較して議論できない。また Guo ら [54] は固相反応法で合成された 2 つの T_C (95K および 80K) をもつ Y247 相について TEM による構造解析を行っている。しかしながら彼等の低い T_C の試料の帯磁率は、 80K および 56K で 2 段階の帯磁率の減少を示している。我々の Sample A においても、水素気流中での還元処理を行っていないものや、あるいはクエンチが十分でない試料では、粉末 X 線回折による試料評価では 1 段しか超伝導転移を示さない試料と区別がつかないにもかかわらず、同様のふるまいを示すことがしばしばあった。YBCO 系における平衡状態図 (図 2.7) の研究 [61, 102–104] および 1 段目の T_C の値が Y124 相と近いことを考慮すると、この 2 段の T_C を示す試料は、Y124 相のマイクロドメインが成長しているのではないかと推察される。いずれにせよ、これらのグループによって報告されている低い T_C を示す試料は、本研究における Sample A とかなり異なっており、これらを議論の対象にするのは困難である。また、当然のことながら TEM 観察の対象となるのは、非常に限られた結晶粒だけであるので試料の結晶学的な性質をおおよそその範囲でつかむことは可能であっても、観察できた部分が試料全体の性質を示していると断定するには、注意が必要である。本研究では、上に述べた ED および TEM の結果を別の角度から確認し、微視的な構造および電子状態においてさらに実験的な知見を得るため、次に述べる Cu サイトの NQR 測定を行った。

5.4 NQR 測定

Sample A, A' および B の Y247 相について、外部磁場ゼロ、 $T=1.3\text{K}$ において測定した Cu サイトの NQR スペクトルを図 5.15 に示す。比較のため、Y123 相 (酸素量が 7 の超伝導相) および Y124 相の NQR スペクトルも合わせて図に示してある。これら

YBCO 系の NQR スペクトルは、共鳴周波数 (ν_Q) が 20MHz 付近のものと、30MHz 付近のものと大きく分けて 2 つ存在する。どのスペクトルがどのサイトの Cu に対応するかは、いくつかのグループにより既に決定されており [57,78,79,105]、前者が Cu(1) サイト (シングルまたはダブルチェーン)、後者が Cu(2) サイト (CuO_2 層) とされている。付録 B で述べるように、観測しているサイトが長距離磁気秩序をもたない場合 (内部磁場をもたない場合)、1 つの結晶学的な Cu サイトに対して、2 つの NQR ピークが観測される。また、あるサイトが磁氣的にオーダーした場合、内部磁場により共鳴周波数は一般に高周波側にシフトする。したがって、Sample A, A' および B のスペクトルは、超伝導を示す Y123, Y124 とほぼ同じ ν_Q をもつので、長距離磁気秩序をもたないことがわかる。

次に、図 5.15(c) および (d) の Sample A と B のスペクトルを比較すると、マクロな試料評価 (X 線回折、酸素量測定) では違いが見られなかったが、CuNQR のスペクトルの構造がかなり違っており、微視的な構造の違いを反映している。特に Cu(2) サイトのスペクトルに注目する。Sample A および B の Cu(2) サイトの部分を拡大したものを図 5.16 に示す。まず Sample A のスペクトルを見ると、Y123 相と Y124 相のいずれの ν_Q (図 5.15(a) および (b)) と異なる位置にスペクトルが見られること、およびスペクトルの幅が Y123, Y124 に比べて約 2 倍程度になっていること、の 2 つが特徴としてあげられる。 ν_Q が異なる点は、Cu(2) サイトの置かれている微視的な環境が Y123, Y124 と異なっていることを示しているが、この ν_Q の値については、後で定量的に議論する。また幅が約 2 倍になっている点は、次のように解釈できる。Y247 構造では図 1.4 に見られるように、Cu(2) サイトにはシングルチェーンに近い方とダブルチェーンに近い方の 2 種類の結晶学的なサイトが存在する。これら 2 つの Cu(2) サイトがほぼ等しい値の ν_Q を持つため、それらが重なって 1 本の幅の広い共鳴ピークになっていると考えられ、実際に図 5.16(a) に見られるように数値的に 2 つのピークに分解することができる。定量的な議論についてはこれも後で述べる。

これに対して Sample B の方は、Y123, Y124 と同程度の半値幅を持っている 2 つの Cu(2) サイトが観測される。しかしながら、図 5.15 や 5.16(b) に見られるように、それらの ν_Q は、ほぼ Y123 および Y124 相のものと一致している。TEM で得られた結果と合わせて考えると、この Sample B の NQR スペクトルは、Y123 または Y124 のマイクロドメインからの信号の足し合わせであると考えられる。

ここで、Sample A および B の NQR の共鳴周波数 ν_Q の値の違いが、何に起因するのか考察する。付録 B で述べるように、NQR は核スピンの四重極モーメント Q と核位置での電場勾配 e_q との相互作用を観測するもので、異方性パラメーター η が 0 の場合、

ν_Q は、

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad (5.1)$$

と表わされる。式 5.1 において、核スピン $I(=3/2)$ 、電気四重極モーメント Q は Cu 核 (^{63}Cu と ^{65}Cu の同位体) で固有の値であるので、試料に依存するのは電場勾配 eq である。一般にある核位置における電場勾配 eq は、格子中の他のイオンからの項 (eq_{latt}) および、オンサイトの開殻電子からの寄与 (eq_{nfs}) の 2 つの項の和で表わされる。

$$eq = (1 - \gamma_\infty)eq_{latt} + (1 - R_Q)eq_{nfs} \quad (5.2)$$

ここで γ_∞ および R_Q は、Sternheimer 因子と呼ばれる量で、両者とも原理的には決められない。一方、 eq_{nfs} は結晶場理論から求められ、

$$eq_{nfs} = \begin{cases} 0 & \text{for Cu}^+ \\ \frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle & \text{for Cu}^{2+} \end{cases} \quad (5.3a)$$

$$\quad (5.3b)$$

となり、また、 eq_{latt} は、格子中の他のイオンを点電荷に置き換えるモデル (点電荷モデル) により、

$$eq_{latt} = \sum_i \frac{e_i(3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5} \quad (5.4)$$

と、表わされる。

T. Shimizu は、酸化物高温超伝導体を含む様々な銅酸化物について、 ν_Q の測定および、点電荷モデルによる eq_{latt} の計算を行い、それらをまとめることによって次のような経験則を得た [106, 107]。

$$\nu_Q = a \cdot eq_{latt} + b \quad (5.5)$$

ここで、 a および b は物質によらない定数で、銅酸化物超伝導体の Cu(2) サイトについて $a = -14.1 \pm 0.3 (\times 10^{-8} \text{ Hz/esu})$ 、 $b = 68.6 \pm 1.5 (\text{MHz})$ という値が得られている。 ν_Q および eq_{latt} を様々な銅酸化物超伝導体についてプロットしたものを図 5.17 に示す [108]。式 5.5 と式 5.2 を比べれば、次のようにこの経験則を解釈できる。すなわち、様々な銅酸化物超伝導体について、格子からの寄与 ($a \cdot eq_{latt}$) はその物質の結晶構造によって異なった値を持つが、オンサイトの d 電子からの寄与は物質によらず共通であり、波動関数 (Cu^{2+} の場合は $d\gamma(x^2-y^2)$) の形 ($\langle r^{-3} \rangle$) が系によらないことを示している。さらに T. Shimizu は、Y124 相の圧力による ν_Q の変化 [105, 109, 110] や Y123 相の ν_Q の温度変化 [12, 111] を式 5.5 を用いて説明することに成功した [107]。

この経験則を用いて Y247 相の結晶構造パラメーターから 2 つの Cu(2) サイトに対して ν_Q を計算すると、 ^{63}Cu に対する ν_Q (以下 $^{63}\nu_Q$) は 29.87MHz および 30.52MHz となった。これは図 5.16(a) の Sample A のスペクトルを分離することによって得られる $^{63}\nu_Q$ の値 29.90 および 30.33MHz と非常によい一致を示している。図 5.18 に見られるように、式 5.4 の点電荷モデルにおいて、中心原子から半径約 50Å 以上の範囲にあるイオンからの和をとったときに、 eq_{latt} の値が収束する。したがって、Sample A における ν_Q の計算値と実験値のよい一致は、少なくとも 100Å 程度のオーダーで、理想的な Y247 構造が成長していることを示している。

この点電荷モデルによる eq_{latt} の値の計算で問題になるのは、キャリアとなるホールの影響である。上の Y247 相の ν_Q の計算では、ホールをすべて一様に CuO_2 層の酸素上にあると仮定して計算を行った。すなわち、 CuO_2 層の $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ の軌道混成（または共有結合性）の効果を酸素原子の価数の増加 (> -2) に押し込めていることになる。それでもなお、この単純化したモデルが様々な銅酸化物超伝導体の ν_Q の値をうまく説明するのに成功しているのは、軌道混成の ν_Q に与える効果が非常に小さい、または eq_{latt} および eq_{nfs} への効果が正反対で、全体としてキャンセルされてしまっていると考えられる。実際、T. Shimizu が指摘するように [106]、ホールが酸素原子上にあるときに比べて、共有結合性の増加により $|eq_{latt}|$ は増加するが¹、電荷移動により銅酸素原子間にある電子によって $\langle r^{-3} \rangle$ も増加すると考えられる。したがって、本研究における Y247 相の ν_Q の見積りにおいて、点電荷モデルを用いるのは妥当であると考えられる。さらに、Sample A における ν_Q の値が予想された値を示していることは、TEM 観察において、スタッキングフォルトがほとんど見られなかったことと一致する。

一方、Sample B のスペクトルの結果（図 5.16(b)）、すなわち、Y123 相と Y124 相の両方のスペクトルの足し合わせとなる結果は、式 5.5 の経験則に従うと、Y123 あるいは Y124 の 100Å 程度のマイクロドメインが存在することを意味する。また Y123 と Y124 相の信号のほかに、Sample A とほぼ同じ ν_Q をもつ Y247 構造からのスペクトル成分（図 5.16(b) におけるブロードな成分）も見られる。したがってこの結果は Sample B の TEM 観察において、Y123 ブロックと Y124 ブロックが部分的に規則的に配列して Y247 構造を形成しているものの、それらの数ユニットセルからなるスタッキングフォルトが観測されたことと一致する。

Stern らは $T_C=95\text{K}$ の Y247 試料について詳細な NQR 測定を行っている [57–59]。さらに 2 重スピン共鳴 (spin-echo double-resonance, SEDOR) の手法を用いて向かい合った 2 つの CuO_2 層間の相互作用の存在を明確に示している [59]。しかしながら彼等の Y247 相の NQR スペクトルは、本研究での Sample B のものと同様、Y123 相およ

¹式 5.5 の a の符号は負であることに注意

び Y124 相とほとんど同じ ν_Q をもつ。彼等は Y247 の 2 つの Cu サイトについて、Y123 相における ν_Q のキャリアー濃度依存性や Y247 相の各サイトのスピン格子緩和時間の値の温度変化が Y123 や Y124 相と同様であることなどを理由に、それら 2 つのサイトの信号をシングルおよびダブルチェーン側の Cu(2) サイトに対応づけているが² [57]、微視的な構造の情報については触れていない。もし本研究での Sample B 同様、Y123 や Y124 のマイクロドメインが存在すれば、SEDOR の信号はマイクロドメインの境界のものを見ていることになる。いずれにせよどの程度の大きさのスタッキングフォルトが、どの程度の割合で含まれているときに、強度がどのように変化するかなどといった定量的な議論を行わないと、はっきりとした結論は得られない。したがって彼等の試料の微視的な構造の直接観察、あるいは本研究における Sample A および B の SEDOR を行えば問題点 (SEDOR の信号が、マイクロドメインの境界からの信号かどうか) をより明確にできるはずであり、今後の課題であると考えられるが、上で述べたような Shimizu の経験則による ν_Q の計算値と Sample A の ν_Q の一致、および TEM 観察の結果を考えれば、Sample A の方が Sample B よりもスタッキングフォルトの少ない、より Y247 相の理想構造に近い試料であると筆者は確信する。

さて、今まで述べてきたように、Sample A すなわち T_C が約 60K の試料の方が、Y123 や Y124 のマイクロドメインの存在がより少ないという結果が TEM および NQR によって得られたのだが、なぜスタッキングフォルトを多く含む Sample B において高い T_C (= 93K) が得られたのであろうか、あるいはなぜ理想的な積層構造に近い Sample A の T_C がバルクの Y123 相や Y124 相より小さいのであろうか。

Sample B の T_C が Y123 とほぼ同一であること、Y123 のマイクロドメインがある程度成長していること、および銅酸化物超伝導体の短いコヒーレンス長を考えれば、Sample B では、その Y123 マイクロドメインが超伝導となり、試料全体としての T_C を示しているものと考えられる。一方、Y247 相において Y123 相よりも高い T_C を示す場合もいくつか報告されている [50, 52, 54]。Guo らは Y247 相で T_C = 95K となる試料についての構造観察から、[100] あるいは [110] 方向の Burgers ベクトルで表わされる転位による化学的な圧力効果が、高い T_C の原因であるとしている [54]。しかしながら 5.3 で触れたように、彼等は Y247 相における低い T_C の原因が、スタッキングフォルトであるとしているが、転位による化学的圧力とスタッキングフォルトによるものを分離して考えることはできないであろう。むしろ Sample A および B の TEM, NQR 測定から、Y247 相において Y123 相よりも高い T_C が得られるのは、Sample B で見られるような c 軸方向のスタッキングフォルトそのものの化学的圧力により、Y123 のマイク

²筆者はこのことが Y247 相の各サイトの信号の対応づけにはなっていないと考える。なぜなら、Y123 相および Y124 相の 2 相混合試料でも同様の振る舞いを示すと予想されるからである。

ロドメインにおける T_C が上昇したことが原因であると考えられる。この化学的圧力効果が、実際に物理的に圧力が加わった場合 [112, 113] のどの程度の圧力に相当するか、定量的な比較は困難であるが、図 5.2 の格子定数に見られるように、Y124 相の a 軸および b 軸の格子定数の方が Y123 相のものよりも小さいため、Y123 ブロックと Y124 ブロックの境界において、Y123 ブロックの方に正の圧力効果がかかっており、スタッキングフォルトの存在によって、Y123 ブロックの T_C が上昇することが予想される。

また、Sample A の T_C がバルクの Y123 相や Y124 相よりも低い原因が c 軸方向の CuO_2 層間の相互作用にあることは、Sample A' が超伝導を示さず金属的なふるまいを見せることから明らかであろう。しかしその相互作用がどのようなものであるか（単純に格子の入れ替えによる電気的なポテンシャル、従来の超伝導薄膜間に見られるような近接効果、 CuO_2 層間の磁気的な相互作用など）、またその相互作用が T_C やその他の物性にどのような影響を与えるのか、現在のところまったく明らかではない。この問題は超伝導発現機構と深く関わる重要な問題であると考えられる。したがって今後の課題として、 c 面内だけではなく、 c 軸方向の相互作用を扱うような理論的研究が期待される。

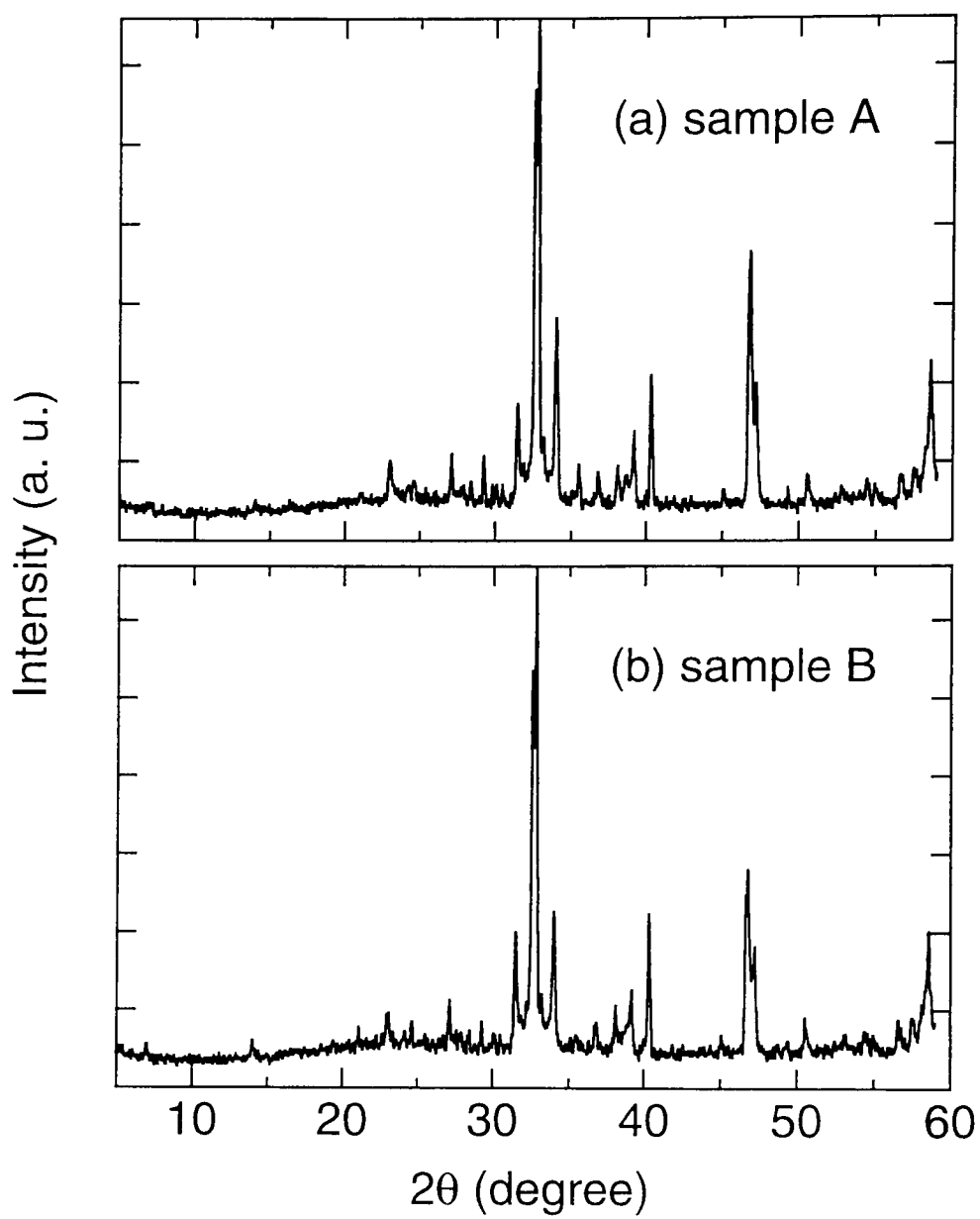


図5.1 Y247相のXRDパターン

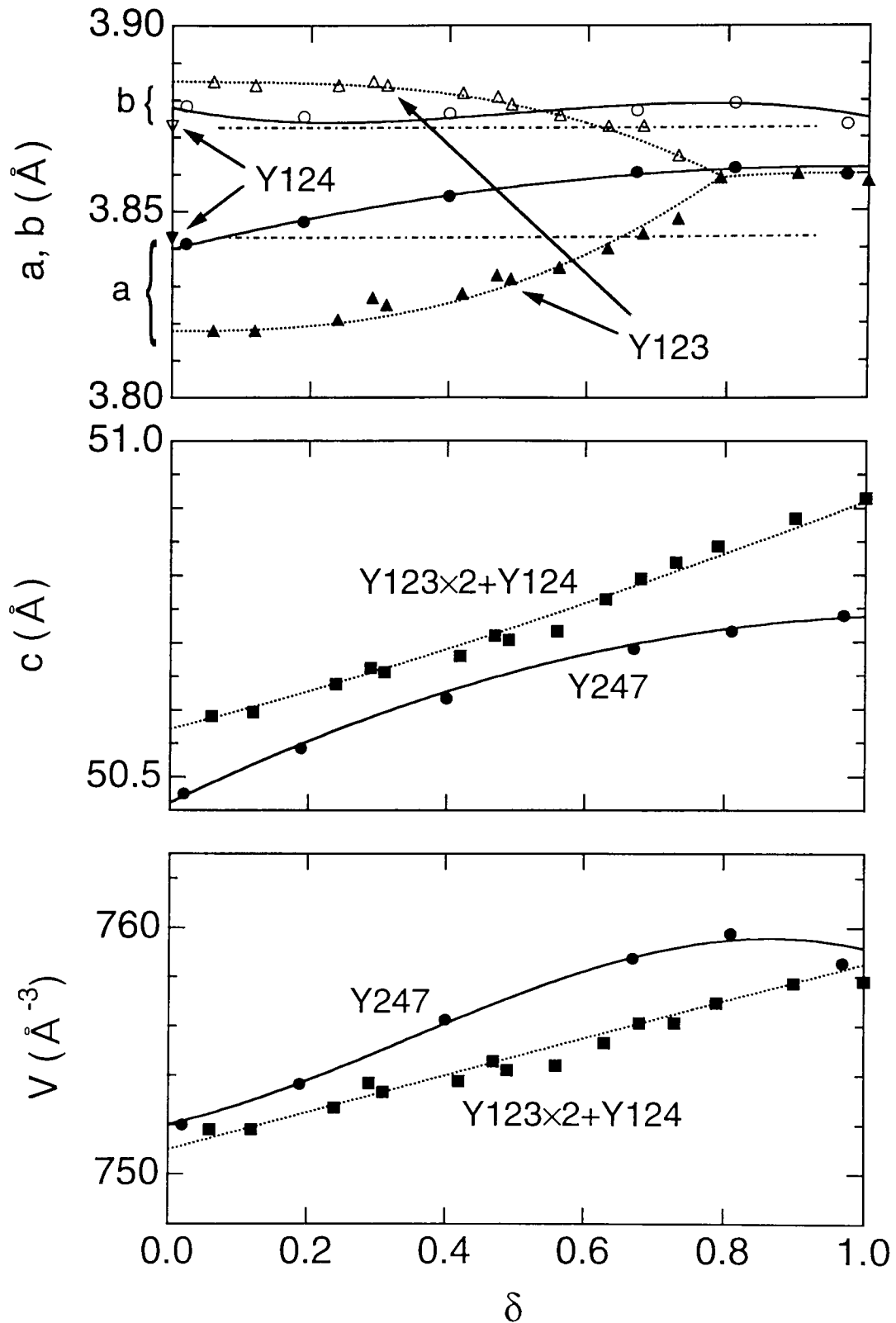


図5.2 Y247相の格子定数と単位格子体積

●○はY247相、▲△はY123相、▼▽はY124相、■はY123相の値を2倍してY124相の値を加えたものである。ただしY124相は δ 変化がないので、 $\delta=0$ の値を使って計算した。

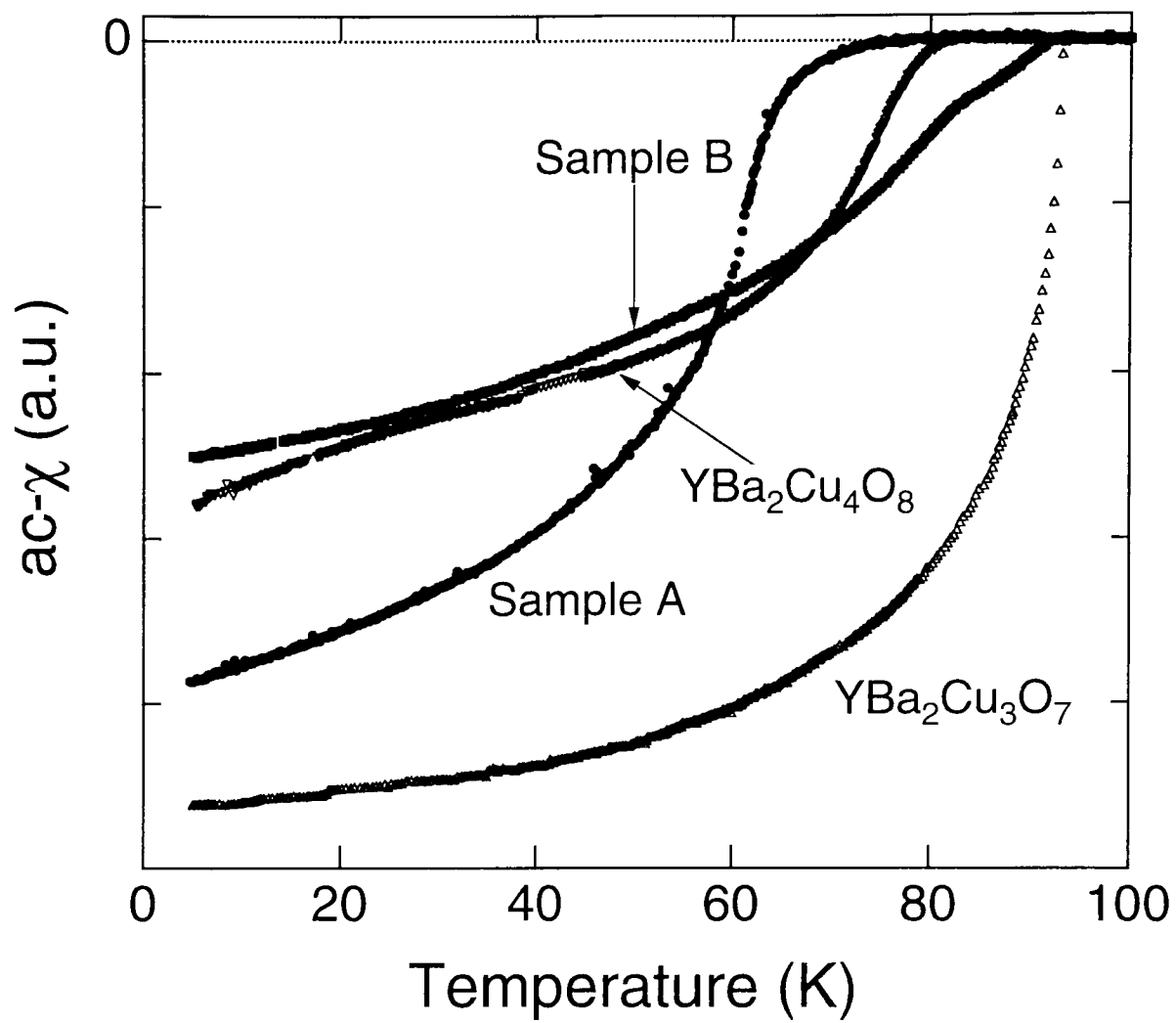


図5.3 2つのY247相Sample AおよびBの交流帯磁率測定

比較のためにY123およびY124相の結果も合わせて示してある。

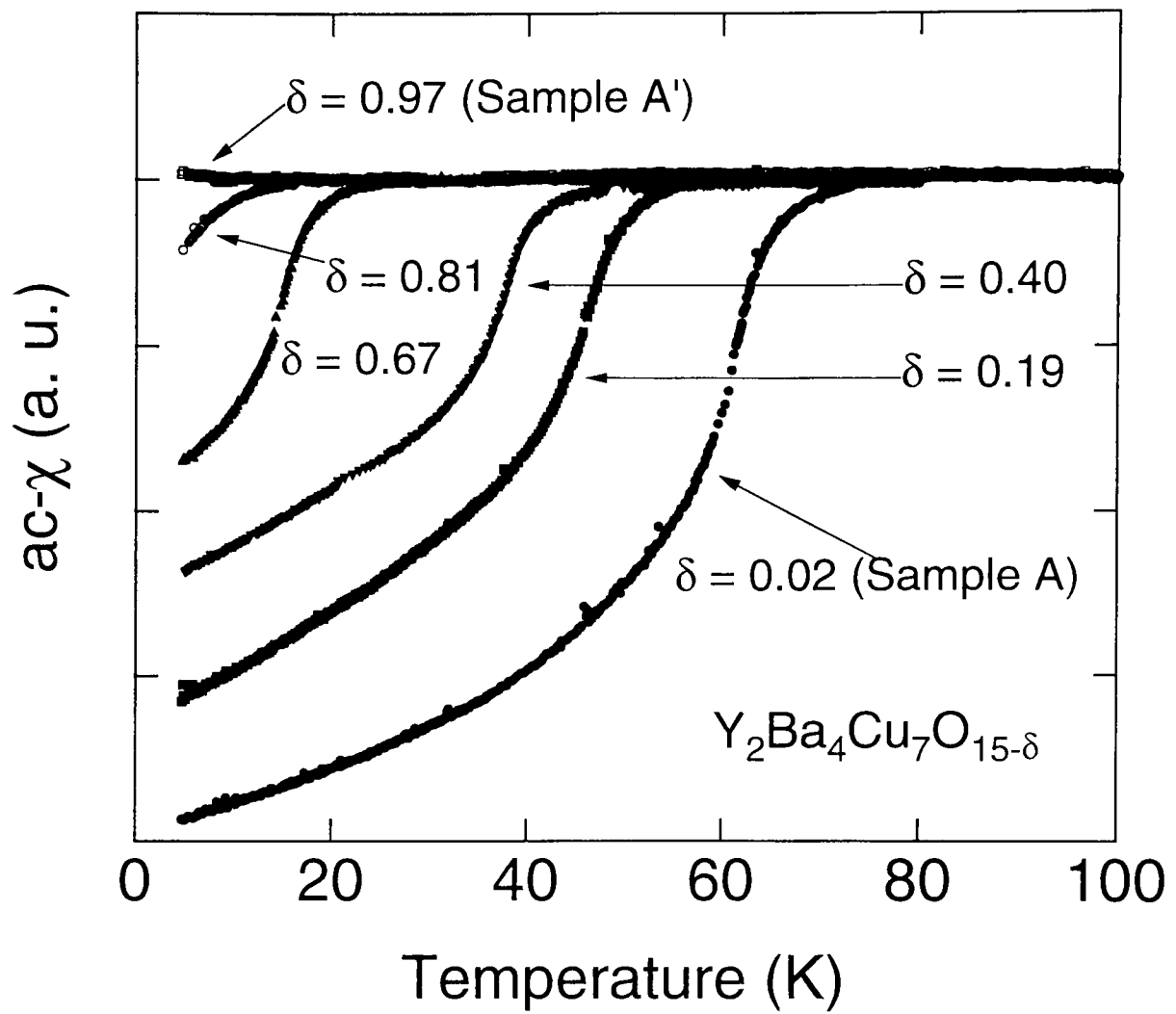


図5.4 種々の酸素量を持つSample Aの交流帯磁率

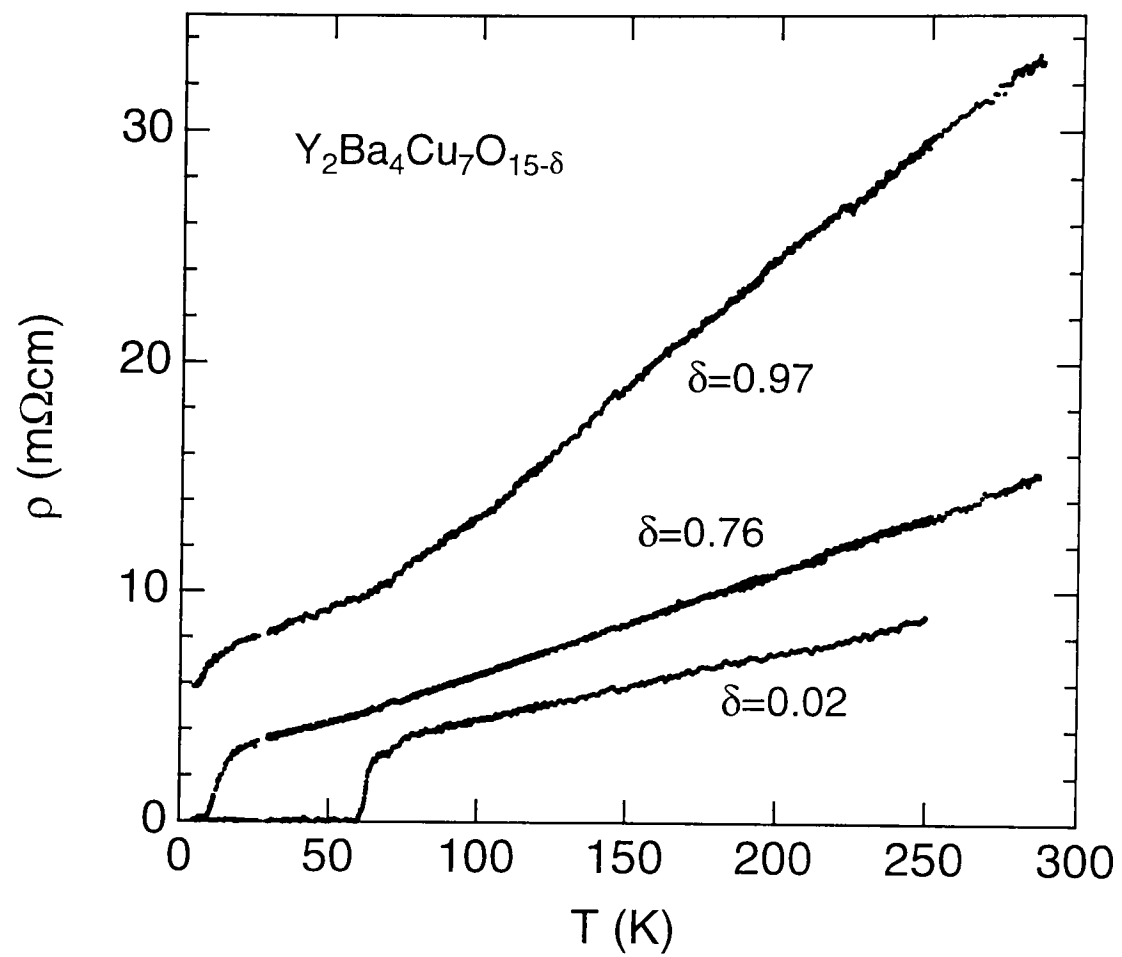


図5.5 種々の酸素量を持つSample Aの抵抗率

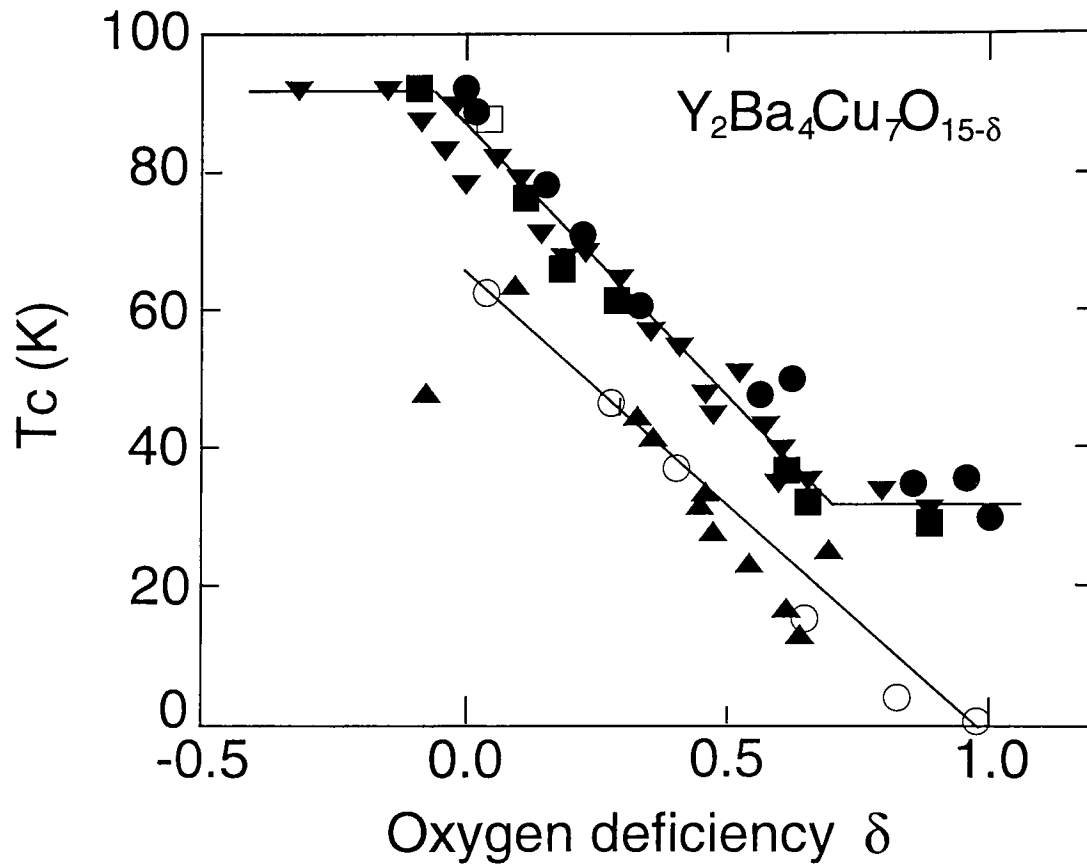


図5.6 Y247相の T_c の δ 依存性

sample Aを○、Bを□で示した。またKarpinski [49], Tallon [50], Triscon [51], Genoud [52]らのデータをそれぞれ▲, ●, ■ and ▼で表わした。

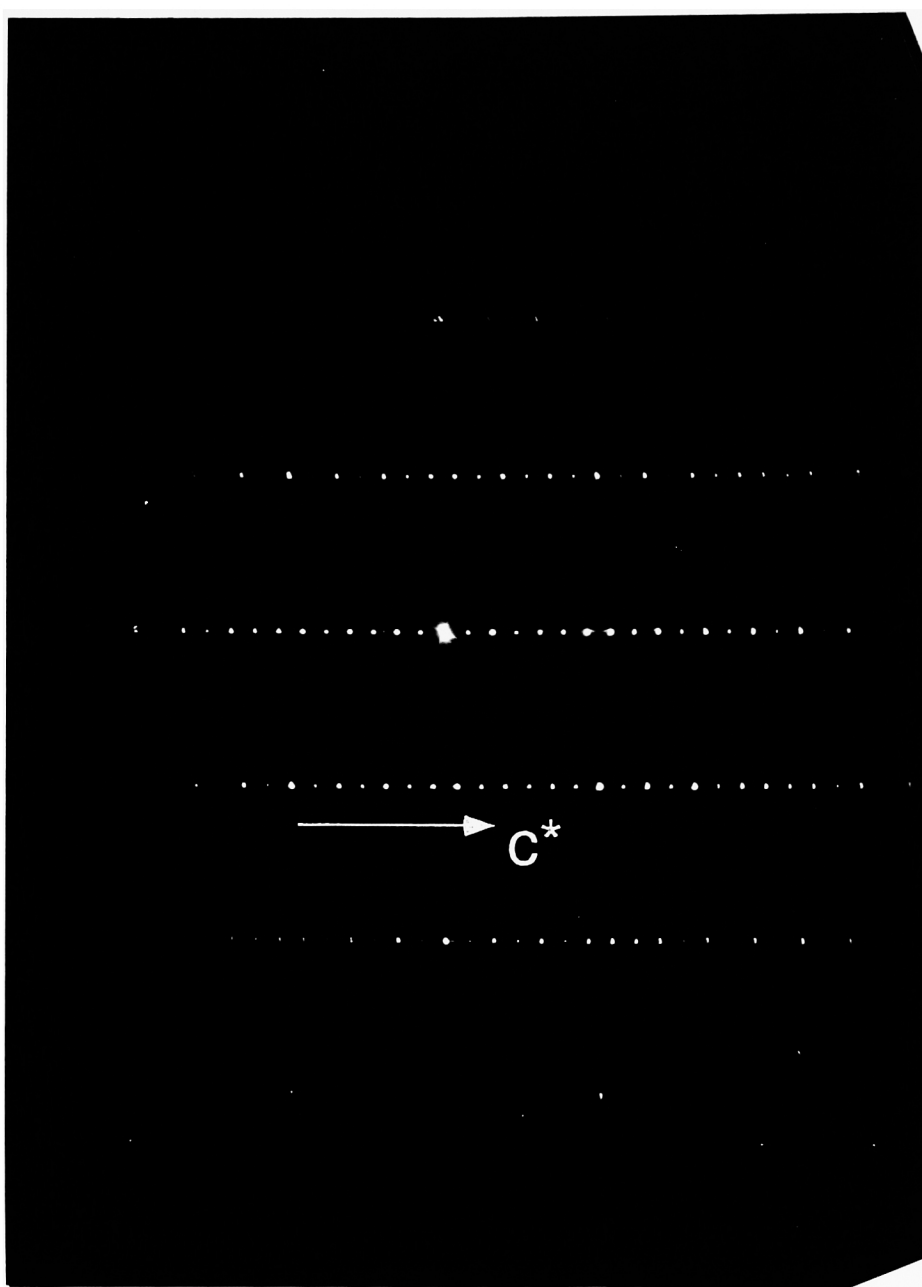


図5.7 Sample AのEDパターン

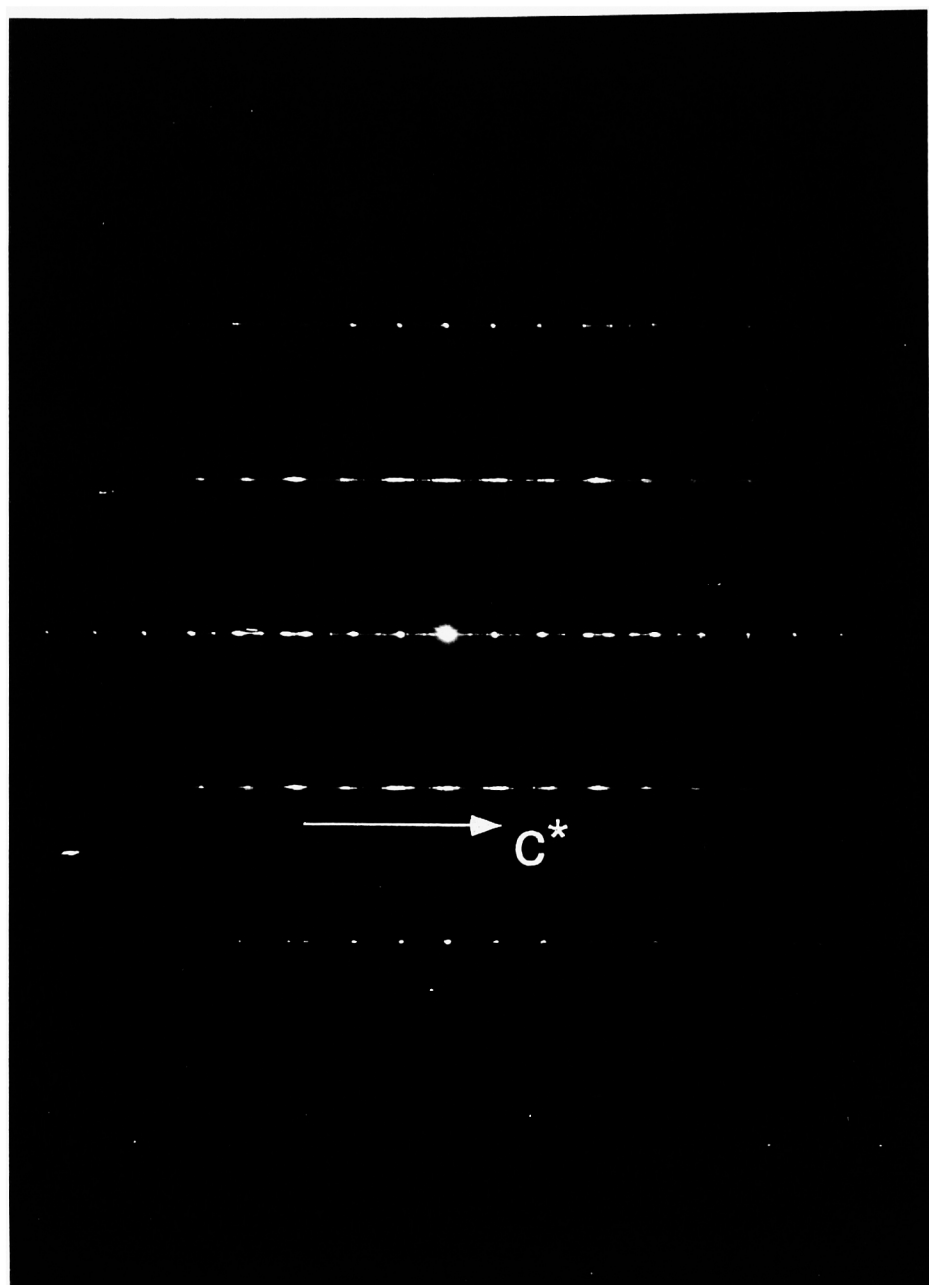


図5.8 Sample BのEDパターン

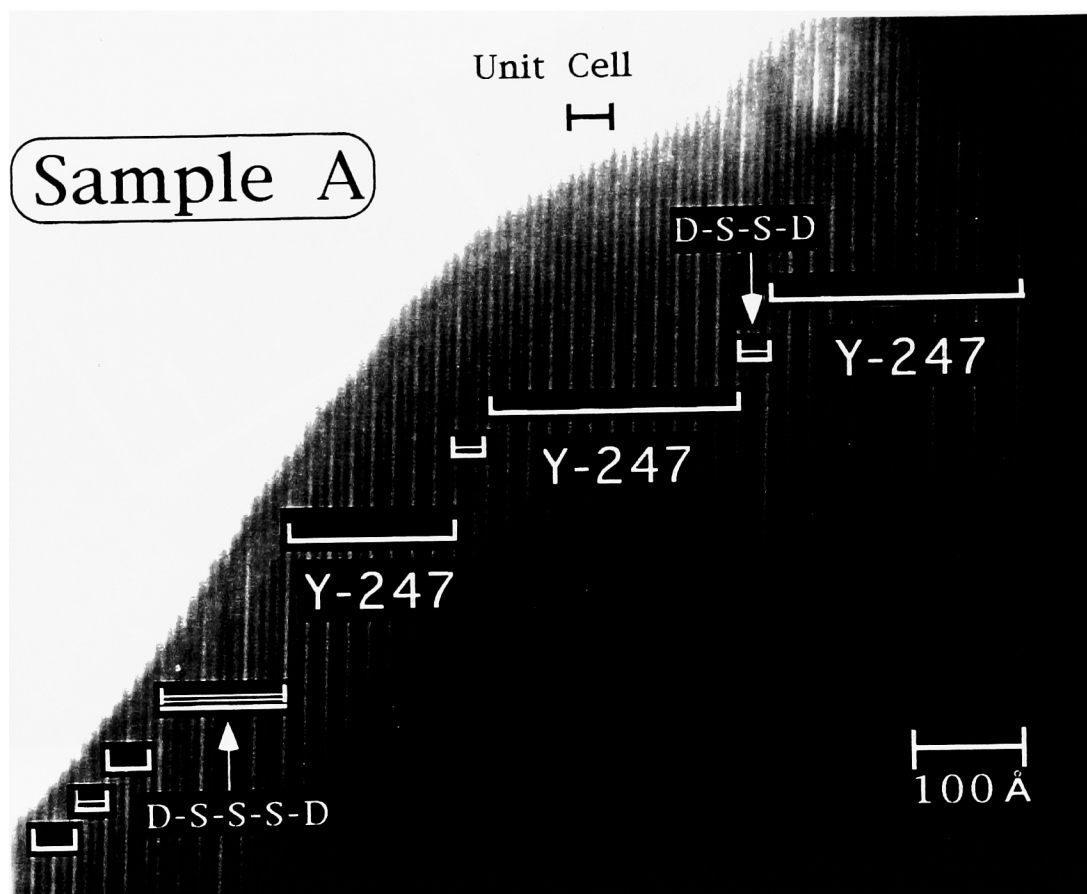


図5.9 Sample AのTEMパターン(1)

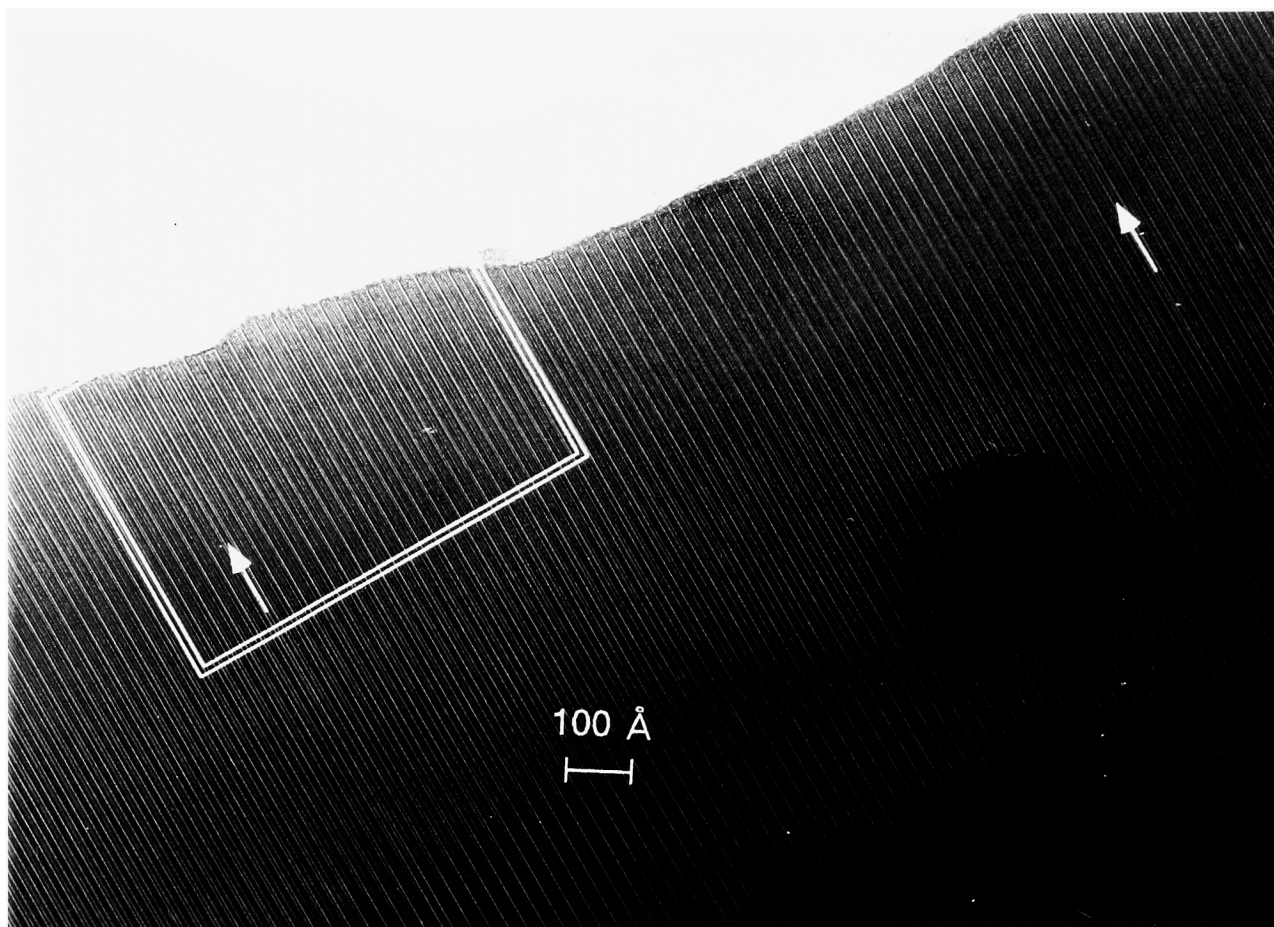


図5.10 Sample AのTEMパターン(2)

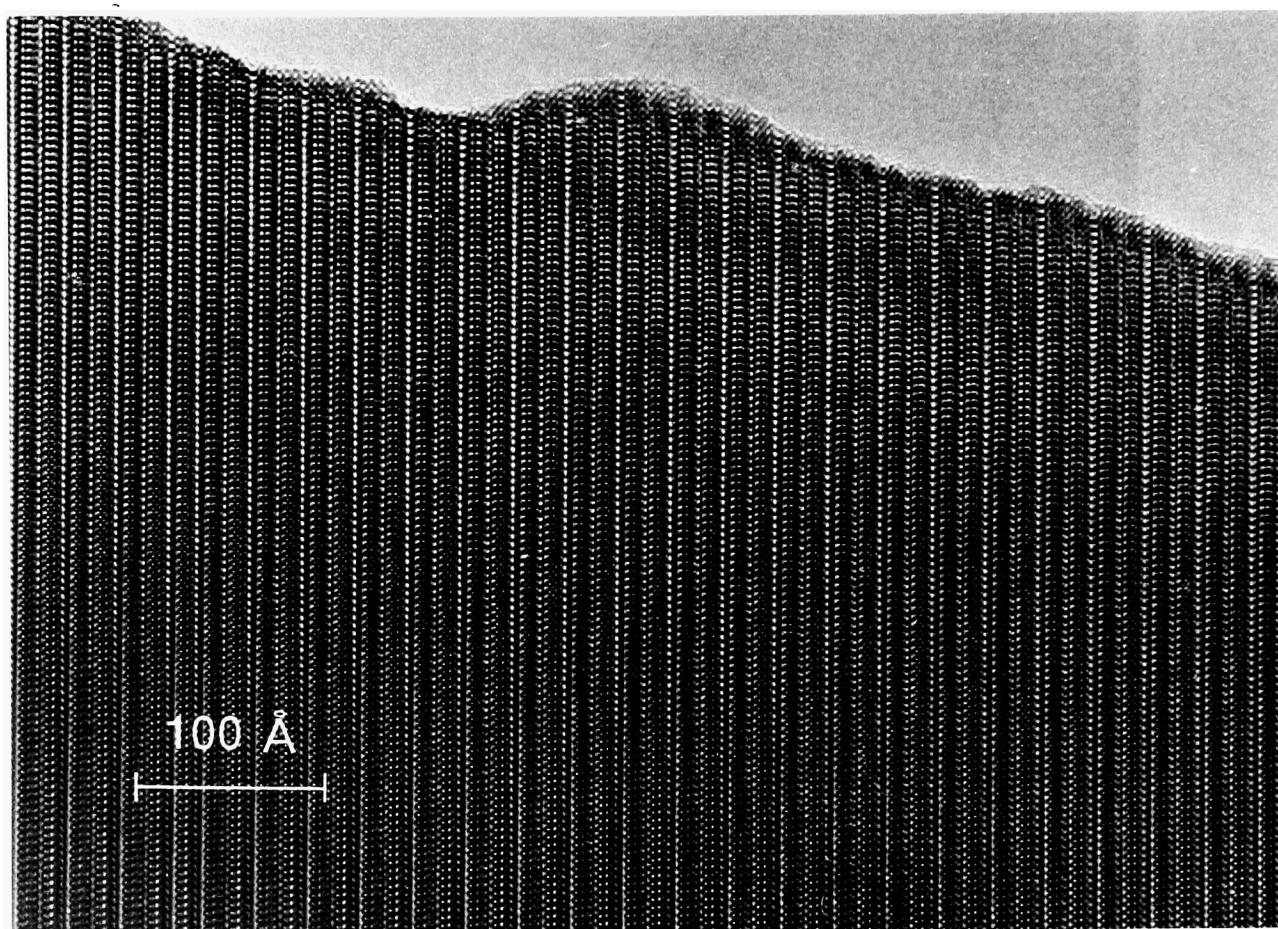


図5.11 Sample AのTEMパターン(3)

Sample B

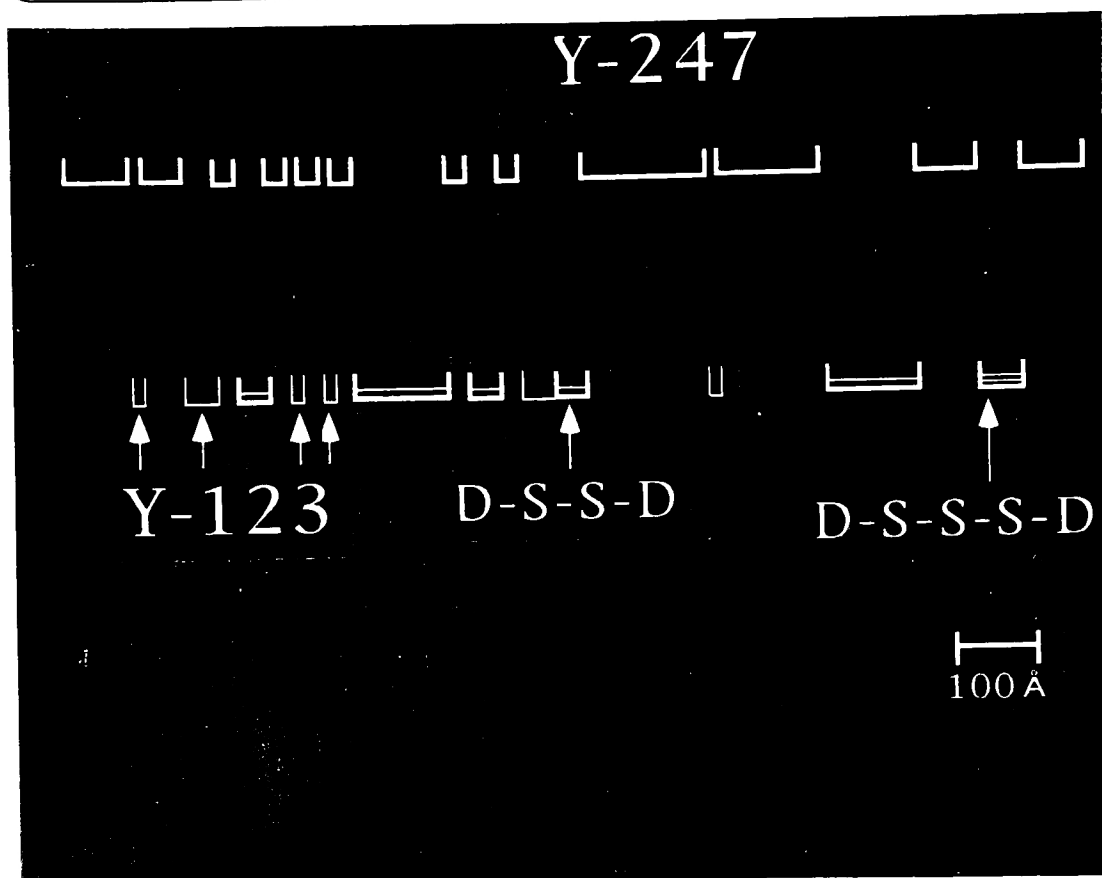


図5.12 Sample BのTEMパターン(1)

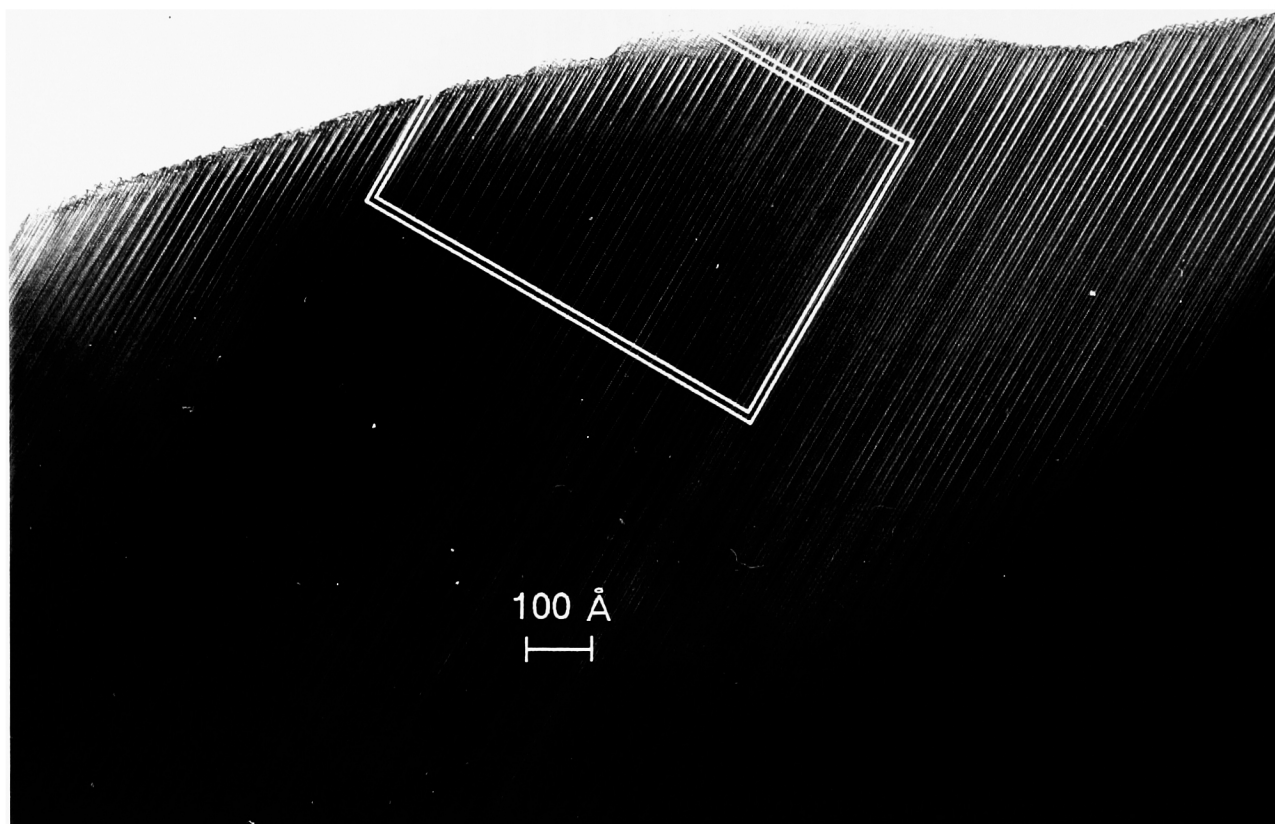


図5.13 Sample BのTEMパターン(2)

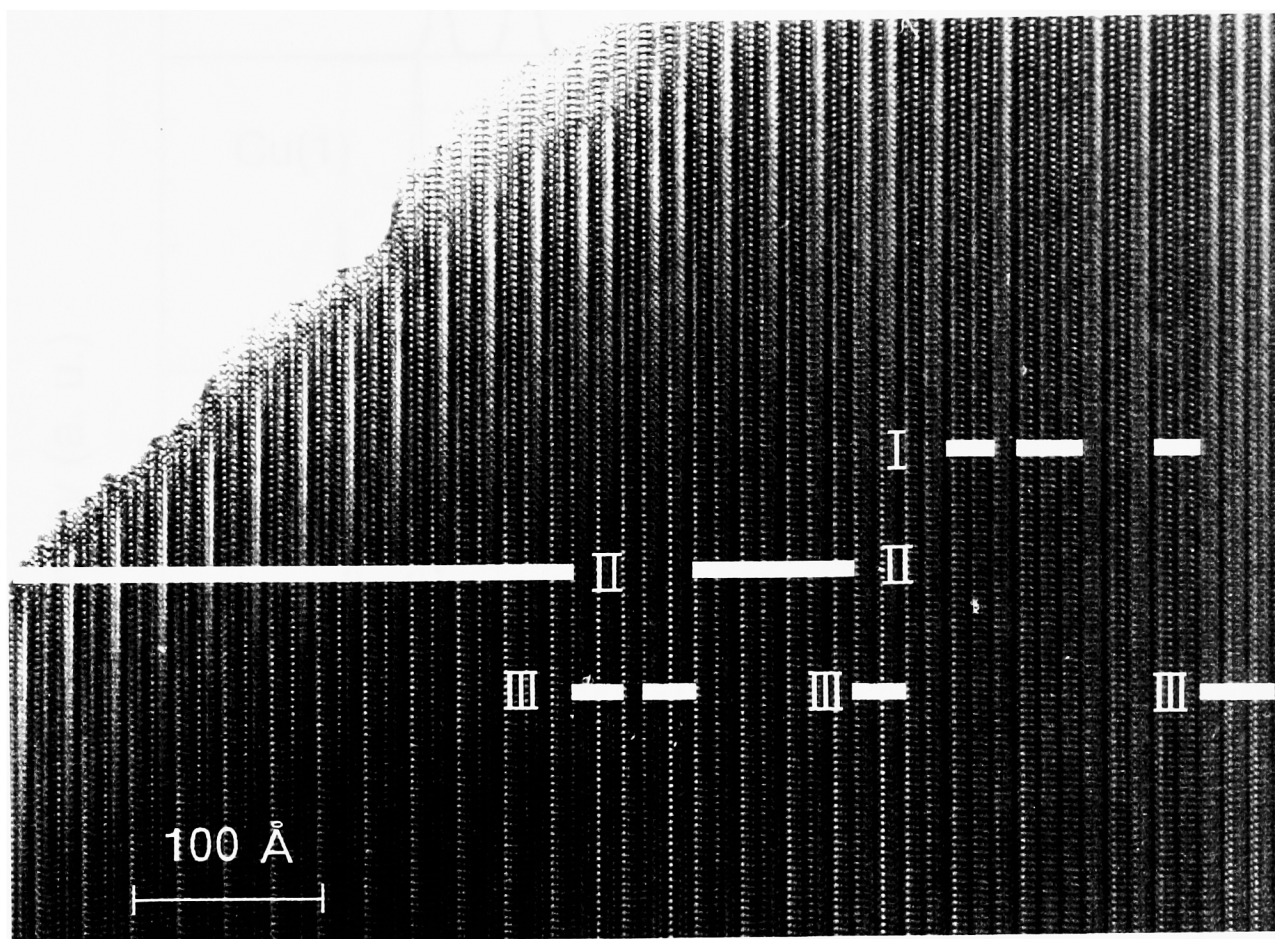


図5.14 Sample BのTEMパターン(3)

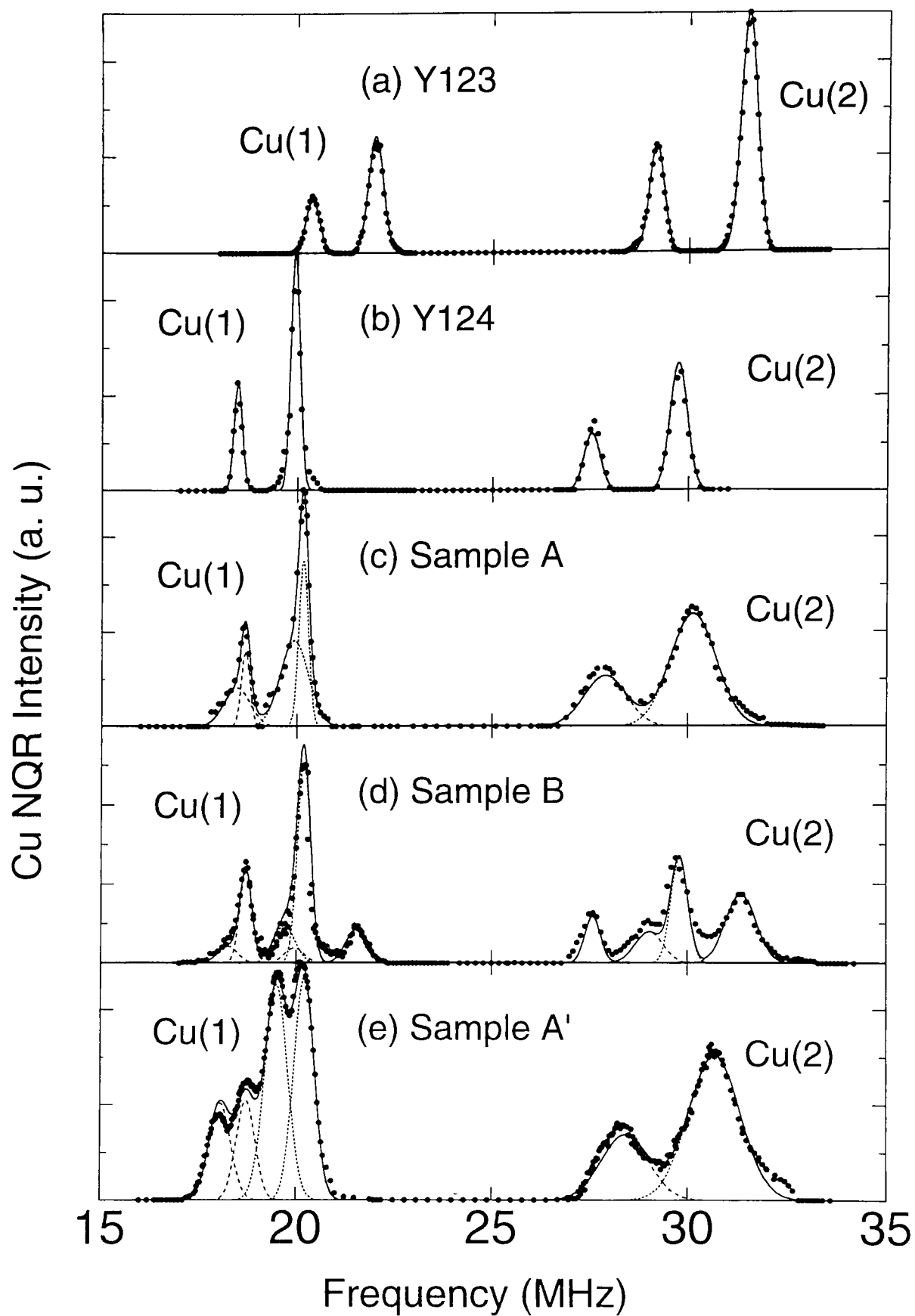


図5.15 Y123相(a)、Y124相(b)およびY247相(c-e)の1.3KにおけるNQRスペクトル

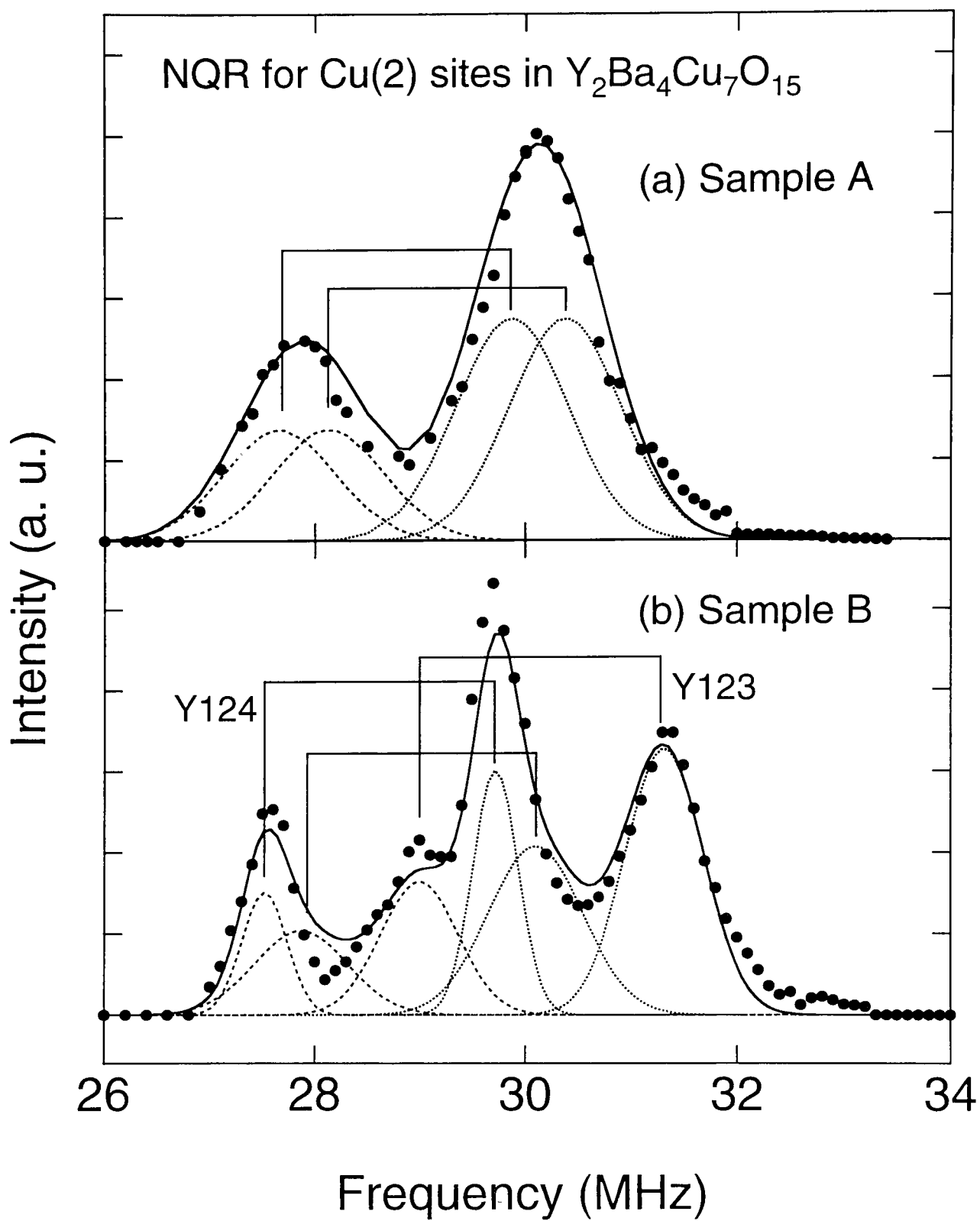


図5.16 Sample AおよびBのCu(2)サイトのNQRスペクトル

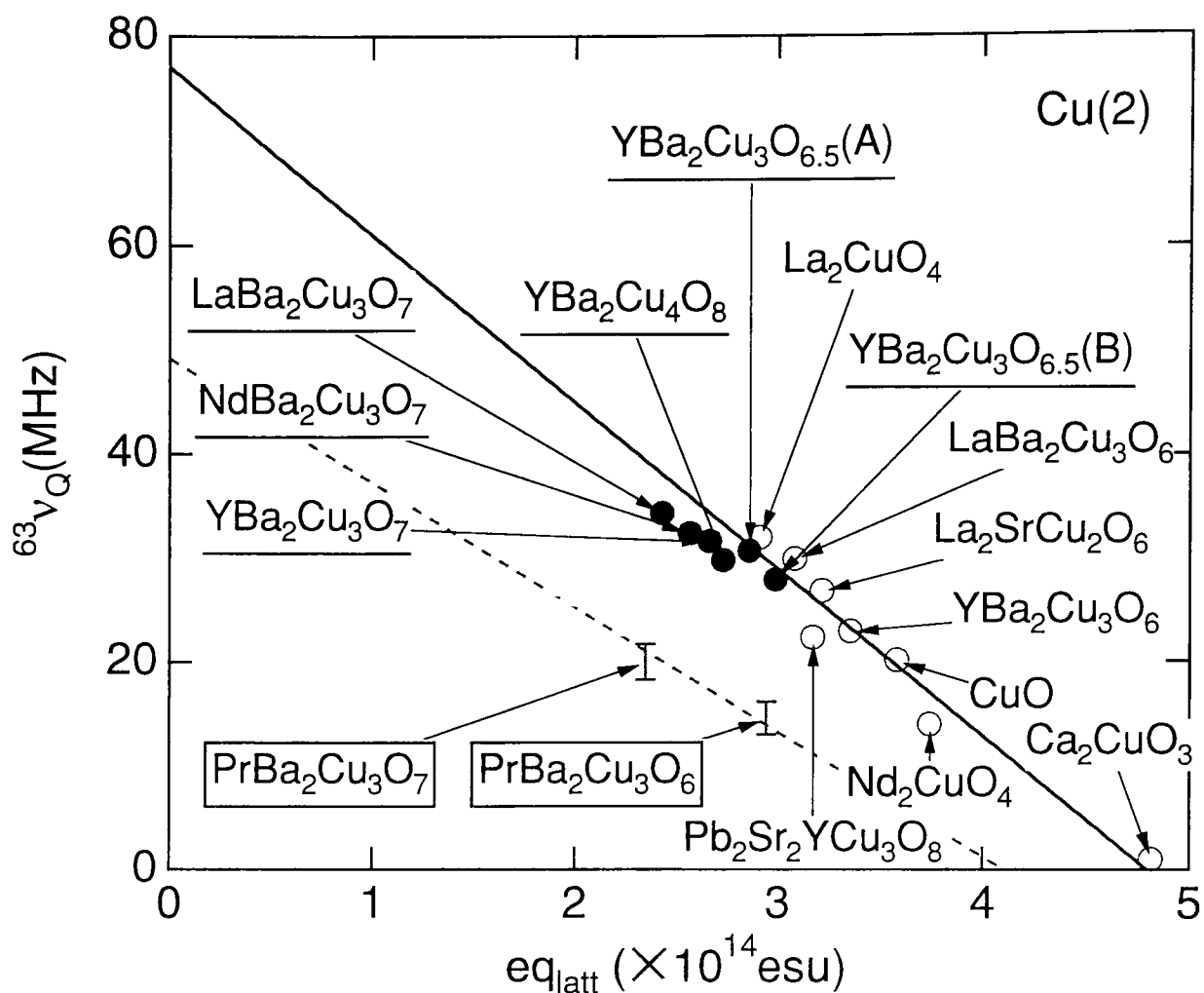


図5.17 銅酸化物系におけるCu(2)の ν_Q と eq_{latt} の関係 [108]

下線を引いた物質は超伝導を示す。Pr系化合物が実線からずれていることに関しては文献[1]を参照されたい。

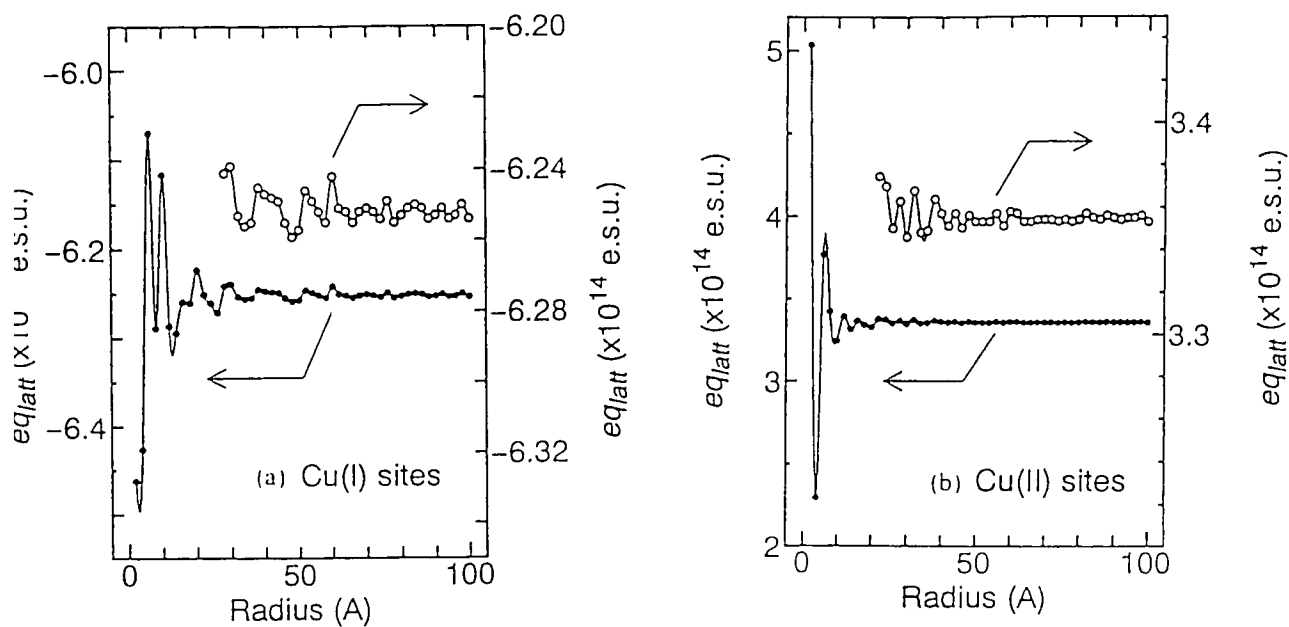


Fig. 1. The calculated value of eq_{latt} versus the radius of a sphere taking a lattice sum. The solid lines are interpolated curves by the third order spline method. (a) The origin is at the 2-fold Cu(I) chain site in $YBa_2Cu_3O_6$. (b) The origin is at the pyramidal Cu(II) plane site in $YBa_2Cu_3O_6$.

図5.18 点電化モデルにおける eq_{latt} の収束半径

第6章 結論

6.1 Bi2201 相

定比カチオン組成をもつ Bi2201 相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$) について次の結果を得た。

1. 簡便高圧酸素法を用いた酸素圧 30 気圧 840 °C における熱処理によって、従来得られなかった定比 Bi2201 相の単相を初めて得ることができた。この相は $\delta \sim 0.5$ 程度の過剰酸素によりホールが過剰に導入され、4.2K まで金属的電気伝導性を示し、超伝導を示さない。
2. 上のオーバードープ金属相を窒素気流中でアニールすることにより、 $\delta \sim 0.1$ まで減少させることができ、 $T_C = 15\text{K}$ の超伝導相を得ることができる。
3. Ti 金属を酸素ゲッターとして用いた低酸素分圧、低温での熱処理により、過剰酸素 $\delta = 0.02$ の絶縁体相を初めて合成した。
4. クーロメトリー法により酸素量および Bi の価数 v_{Bi} を決定し、種々の δ をもつ試料の平均ホール濃度 h を決定した。 δ が増加するにしたがい h も増加するが、 v_{Bi} も増加する分 h の増加が一部抑えられていることが分かった。
5. 帯磁率および抵抗率測定により、 T_C および超伝導体積分率の δ および h 依存性を調べた。その結果、 δ の変化だけによって絶縁体相、超伝導相、オーバードープ金属相と変化させることができ、過剰酸素によって導入されたホールと物性の関係は他の銅酸化物系と同様であった。
6. 帯磁率測定およびゼロ磁場における NMR 測定により、 $\delta = 0.02$ の試料において、 CuO_2 層における反強磁性状態を確認した。この反強磁性絶縁体相の電子状態は他の銅酸化物とほぼ同じであることが明らかとなった。

6.2 Bi2212 相

定比カチオン組成をもつ Bi2212 相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) について次の結果を得た。

1. 酸素 0.2% (窒素 99.8%) 気流中 785 °C での熱処理により定比 Bi2212 相の合成に成功した。この相は $T_C = 96\text{K}$ において超伝導を示し、定比カチオン組成を持つ試料の中では最も高い T_C を有し、超伝導体積分率も他の銅酸化物超伝導体と同程度

であった。

2. 窒素気流中での熱処理により $\delta \sim 0.15$ まで減少させることができる。 T_C が20Kほど変化するが、依然として超伝導を示し、 T_C 以上も T-linear な振る舞いを示す。
3. クーロメトリー法により酸素量およびBiの価数を決定し、種々の δ をもつ試料の平均ホール濃度 h を決定した。その結果、系が δ の変化によらず超伝導を示し、 T_C もあまり変化しないにもかかわらず、 h の値が0.1から0.5程度まで大きく変化した。他の銅酸化物と異なる振る舞いを見せた。これは δ の大きいところでは酸素が O_2 のかたちで試料中に入っている可能性を示唆している。

6.3 Y247相

Y247相 ($Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$) について次の結果を得た。

1. 簡便高圧酸素法を用いた固相反応法 (Sample A) および錯体重合法 (Sample B) の2種類の合成法を用いて、異なった T_C をもつY247相を合成した。
2. 交流帯磁率測定の結果、Sample Aの T_C は60K、Sample Bの T_C は93Kであった。
3. TEM観察の結果、Sample Aと比較してSample Bではc軸方向に多くのスタッキングフォルトが見られ、その結果数ユニットセル程度のY123相あるいはY124相のマイクロドメインが観察された。
4. NQR測定の結果、Cu(2)サイトのスペクトルはSample Aは共鳴周波数 ν_Q の近い2つのピークからなり、Y123相やY124相いずれとも異なっている。これら2つの ν_Q の値は点電荷モデルを用いた ν_Q の計算と良い一致を示し、Sample AのCu(2)サイトの微視的な状態がY123相やY124相と異なっていることを示している。
5. 一方、Sample BのCu(2)サイトの ν_Q の値はY123相およびY124相とほとんど同じ値を持っている。これは、100Å程度の大きさのY123相またはY124相のマイクロドメインの存在を示しており、TEM観察の結果と一致する。
6. 高温超伝導体のコヒーレンス長が単位格子程度の大きさであることを考えると、Sample BにおいてY123相のマイクロドメインがバルクの超伝導を担っていると考えられる。したがって、Sample AにおいてY247相の本質的な超伝導相が得られていると結論される。

付 録 A クーロメトリー法の原理

溶液中におけるイオンの半電池反応 ($\text{Ox} + ne^- = \text{Re}$) の、電位 $E[\text{V}]$ は次のネルンストの式によって表される。

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_{\text{Re}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (\text{A.1})$$

ここで $E^0[\text{V}]$ は半電池反応の標準酸化還元電位、 a_{Ox} 、 a_{Re} は酸化剤、還元剤の活量である。活量はイオン濃度が小さい場合、濃度に置き換えることができる。ここで例として、溶液中に Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンと Cu^+ 、 Cu^{2+} イオンが共存する場合を考える。各々の半電池反応はそれぞれのイオン濃度 $[\text{mol/l}]$ を $C_{\text{Fe}^{2+}}$ 、 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 、 C_{Cu^+} 、 $C_{\text{Cu}^{2+}}$ とし、標準酸化還元電位 $[\text{V}]$ を E_{Fe}^0 、 E_{Cu}^0 とすると、各々の半反応の電位は

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 - 0.0592 \log \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (\text{A.2})$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - 0.0592 \log \frac{C_{\text{Cu}^+}}{C_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (\text{A.3})$$

となる。25℃における E_{Fe}^0 、 E_{Cu}^0 の値はそれぞれ、0.771V、0.159V である。両イオンが同一電解液中にあれば、 $E = E_{\text{Fe}} = E_{\text{Cu}}$ が成立するので、 $C_{\text{Fe}^{2+}} \simeq C_{\text{Fe}^{3+}}$ のとき、 $C_{\text{Cu}^+} \ll C_{\text{Cu}^{2+}}$ 、 $C_{\text{Cu}^+} \simeq C_{\text{Cu}^{2+}}$ のとき、 $C_{\text{Fe}^{2+}} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$ が成立することがわかる。即ち、 Cu^+ が Cu^{2+} に比べて有限量存在すれば、 $E \simeq E_{\text{Cu}}^0$ であり Fe^{3+} はほとんど存在しない。したがって、 Cu^+ が存在する電解液中において電気化学的に酸化反応を行うとき、 Fe^{2+} が存在していても、まず Cu^+ が選択的に酸化されることがわかる。

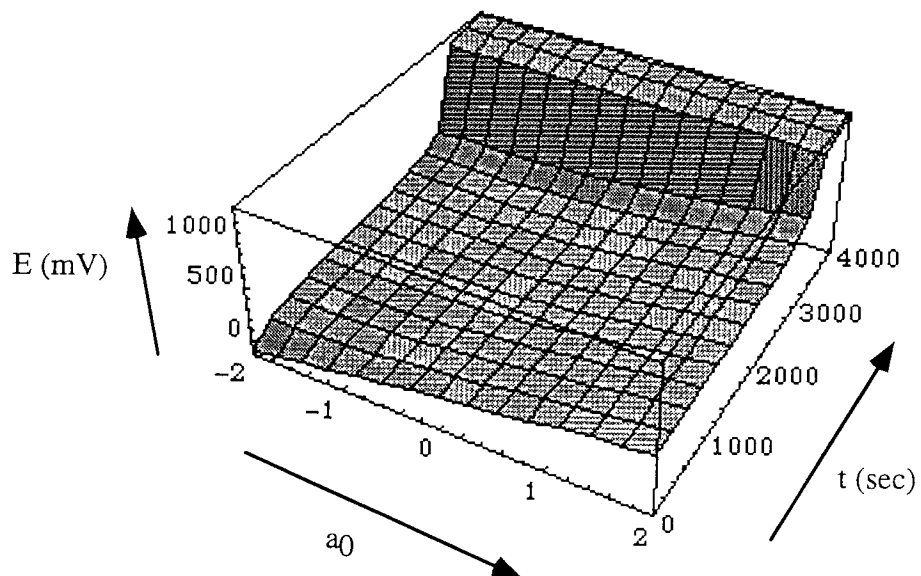
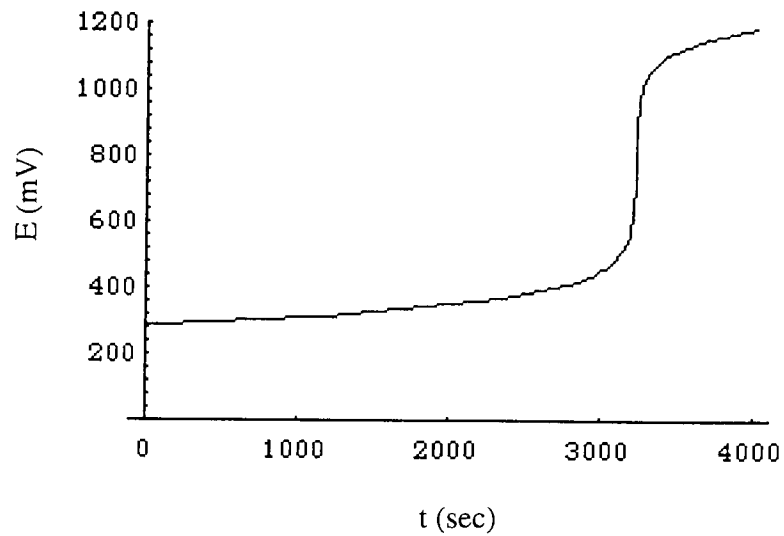
次に Cu^+ が存在する電解液中において電気化学的に酸化反応を行ったときの、電位の変化を考察する。 Cu^+ の当量点付近でなければ ($C_{\text{Cu}^+}/C_{\text{Cu}^{2+}} \gg 0$)、標準酸化還元電位に比べて、溶液の電位はそれ程変化しないことがわかる。しかしながら Cu^+ の当量点付近での電位を求めるには、正確にイオン量の変化を見積もらなければならない。

他のイオンが介在しない理想的な場合を考える。溶液の体積を 1l とし、この溶液において定電流 $I[\text{mA}]$ による電解反応を行うと、時刻 $t[\text{sec}]$ における電位 $E(t)[\text{V}]$ は、時刻 t での Cu^+ イオンの減少量 $x(t)[\text{mol/l}]$ を用いて、次の連立方程式によって定まる。

$$\begin{cases} E(t) = 0.771 - 0.0592 \log \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} + x(t) - It/F}{C_{\text{Fe}^{3+}} - x(t) + It/F} \end{cases} \quad (\text{A.4a})$$

$$\begin{cases} E(t) = 0.159 - 0.0592 \log \frac{C_{\text{Cu}^+} - x(t)}{C_{\text{Cu}^{2+}} + x(t)} \end{cases} \quad (\text{A.4b})$$

ただし、 F はファラデー定数で $9.649 \times 10^4 \text{C/mol}$ 、また $C_{\text{Fe}^{2+}}$ などは $t = 0$ における初期濃度で、上式において $x(0) = 0$ を満たしているものとする。この $E(t)$ および $x(t)$ の方程式は、 t について解析的に解くことができるが、結果が冗長なので割愛する。図 A.1(a) は、 $C_{\text{Fe}^{2+}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 、 $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 、 $I = 5 \text{mA}$ の場合について、 $t=0$ における Cu^+ と Cu^{2+} の初期濃度比 $a_0 \equiv \log(C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cu}^+}) = 1$ の場合の $E(t)$ の時間変化、および図 A.1(b) は、 a_0 を変化させたときの、 $E(t)$ vs t を 3 次元的にプロットしたものである。この図からわかるように、 a_0 によらず、 Cu^+ の当量点 $t = F \cdot C_{\text{Cu}^+} / I = 3.22 \times 10^3 \text{sec}$ において、 $dE(t)/dt$ は極大をとる。したがって、電極反応の際に、溶液の電位 $E(t)$ をモニターすることによって、初期条件 a_0 によらず、 Cu^+ の定量を行うことができることが分かる。



図A.1 クーロメトリー法の数値シミュレーション

- a) 初期濃度 $C_{Cu^+} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、 $C_{Cu^{2+}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ および $C_{Fe^{2+}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の溶液を電解電流値 3mA で電解を行ったときの電位の変化。
 b) a_0 ($= \log(C_{Cu^{2+}}/C_{Cu^+})$) を変化させたときの滴定曲線の変化

付 録 B NMR、NQR の原理

B.1 核スピンの相互作用

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) による研究は、原子核の位置における各スピン系と電子系との間の相互作用によって生ずる局所磁場の静的及び動的な諸性質を、共鳴周波数 (あるいは共鳴磁場) 及びその緩和時間を測定することによって明らかにしようとするものである。他の巨視的な研究手段 (磁化、帯磁率など) と異なり、原子核の局所的な情報を独立に得ることができるという特徴を持つ。一般に原子核はスピン角運動量 \mathbf{I} を持ち、その磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は次のように書ける。

$$\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_N \mathbf{I} = \gamma_N \hbar \mathbf{I} \quad (\text{B.1})$$

Cu 核の場合自然存在比 2:1 で ^{63}Cu 、 ^{65}Cu の二つの同位体が存在するが、いずれも核スピンの大きさ I は $3/2$ である。 g_N は核の g 因子、 μ_N はボーアの核磁子で $5.049 \times 10^{-24} \text{cgs}$ 、また γ_N は磁気回転比と呼ばれる。この核磁気モーメントがまわりの電子系や外部磁場などと相互作用すると、一般に核のエネルギー準位が分裂する。例えば静磁場 H_0 中のゼーマン分裂の大きさは $\gamma_N \hbar H_0$ である。そのエネルギー間隔に対応する周波数 $\omega (= \gamma_N H_0)$ を持った高周波磁場を H_0 に垂直に加えると、核磁化はの方向から傾いてのまわりに周波数のラーモア歳差運動を行う。したがって試料をコイルの中に置けば誘導起電力が生じ、共鳴信号として観測される。

各々の原子核が受ける主な相互作用は、外部磁場との相互作用 (ゼーマン効果) の他に、周囲の電子系との相互作用があり、超微細相互作用 (Hyperfine Interaction) と呼ばれる。その超微細相互作用を大別すると、

- (a) 周囲の電子が核位置に形成する内部磁場 (Hyperfine Field) と核スピンとの間に働く磁気的な相互作用
- (b) 電気四重極相互作用 (Electric Quadrupole Interaction) と呼ばれる、核の電気四重極モーメントと核位置での電場勾配との間に働く電気的な相互作用、

の 2 種類がある。(a) の磁気的な相互作用には、同一サイトの電子による項 (onsite hyperfine interaction) および隣接するサイトによる項 (transferred hyperfine interaction)

が存在し、その超微細相互作用のハミルトニアンは一般に

$$\mathcal{H} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{B.2})$$

と表すことができる。ここで \mathbf{I}_i は核スピン、 \mathbf{S}_j は電子スピんで、 i, j は原子核のサイトを表す。 \mathbf{A}_{ij} は超微細結合テンソル (Hyperfine Interaction Tensor) と呼ばれ、上式ではエネルギーの単位を持つが、一般には超微細結合定数として磁場の単位を持つ

$$A_{ij} = \frac{1}{g\gamma_N\hbar} \mathbf{A}_{ij} \quad (\text{B.3})$$

を用いる。このうちの対角項、即ち A_{ii} はオンサイトの電子スピンによる内部磁場を表す。また銅酸化物高温超伝導体の CuO_2 層上の Cu サイトに対しては最近接のサイトまで考えて、 $A_{ii} = A$ 、 $A_{ij} = B$ として、 $A - 4B$ で表わすことが多い。オンサイトの内部磁場の起源は

1. フェルミ接触相互作用 (Fermi Contact)
2. 双極子-双極子相互作用
3. 軌道電流-核スピン相互作用

の3つがあげられる。2は古典的な磁気双極子間の相互作用で、1に比べて寄与は小さく通常は無視される。3は通常3d遷移金属化合物では結晶場によって軌道角運動量が消失しているため0になるはずであるが、有限温度ではスピン軌道相互作用によって励起状態の波動関数が基底状態に交じり、有限の値を持つ。1のフェルミ接触相互作用はその名の示すとおり、核位置に有限の存在確率を持つs電子のスピン分極と核スピンとの相互作用である。金属の場合、スピン分極に関与するs電子は、内殻の閉じたs電子(3d化合物の場合は1s, 2sおよび3sの電子)と伝導電子(同じく4s電子)の2種類に分けられる。特に前者のスピン分極(Core Polarization)はd電子のスピンとの交換相互作用によって引き起こされ、s電子の核位置でのスピン分極がd電子のスピンとの向きと逆向きになるので通常は負の値を持つ。

次に(b)の電気四重極相互作用について簡単に述べる。周囲のイオンや電子による静電ポテンシャル V と核電荷 ρ との間に働く電氣的相互作用の中で、共鳴線の構造に関係するのは電気四重極モーメント Q と電場勾配 V_{ij} (V の2階偏微分、 $i, j = x, y, z$) との積の項で、これを電気四重極相互作用とよぶ。一般に核スピン I が1以上の原子核は、 ρ が球対称ではないので0でない電気四重極モーメント Q を持ち、そのときの電気四重極相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_{eq} は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_{eq} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - \mathbf{I}^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)\} \quad (\text{B.4})$$

ここで $eq = V_{zz}$ は主軸の電場勾配を表し、 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ は非対称パラメーターである。特に立方対称場のとき、 $V_{zz}(=V_{xx}=V_{yy})=0$ なので電気四重極相互作用も 0 になる。

B.2 共鳴スペクトルの構造

本研究では、全て外部磁場がない条件で測定を行った。まず上の (b) 電気四重極相互作用のみの場合、すなわち (a) の内部磁場がない場合のスペクトルの形を考える。本研究で行った Cu 核の場合は $I = 3/2$ であり、このとき式 B.4 のハミルトニアンを解くと 2 つのエネルギー準位

$$\begin{cases} E_{Q,\pm\frac{3}{2}} = \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \\ E_{Q,\pm\frac{1}{2}} = -\frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{B.5a})$$

$$\begin{cases} E_{Q,\pm\frac{3}{2}} = \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \\ E_{Q,\pm\frac{1}{2}} = -\frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{B.5b})$$

が得られる。その準位間 (ΔE) の遷移を起こさせるのに必要な電磁波の共鳴周波数 ν_Q は $\Delta E = h\nu_Q$ より

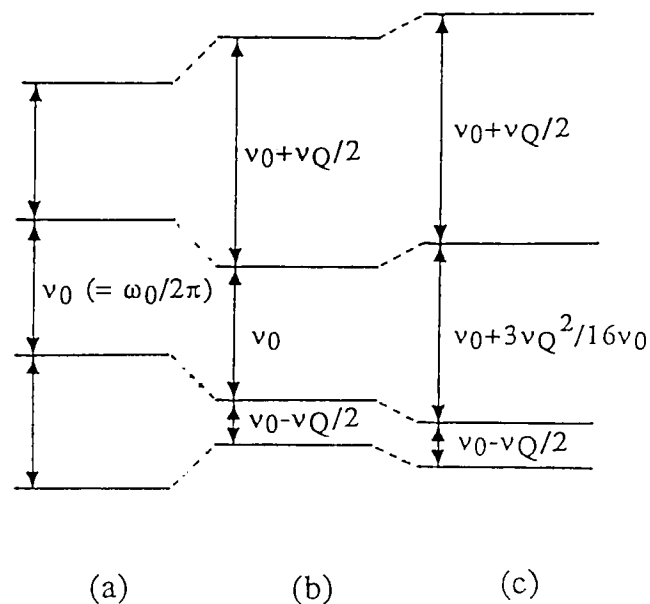
$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

となる。また Cu には 2 種類の同位体 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu が自然比 69:31 で存在するので、常に核四重極モーメントの比 $^{63}Q/^{65}Q$ に等しい共鳴周波数の比 $^{63}\nu_Q/^{65}\nu_Q = 1.08$ で、強度比約 2:1 の ^{63}Cu と ^{65}Cu の 2 本ペアの共鳴信号が観測される。従って、(b) の電気四重極相互作用だけの場合、Cu の結晶学的なサイトが 1 種類に対し、2 種類の共鳴スペクトルが観察されることになる。またこの場合の核磁気共鳴を核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance, NQR) と呼ばれる。

一方、内部磁場 \mathbf{H}_{hf} と電気四重極相互作用が共存する場合、そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\gamma_N \hbar \mathbf{H}_{hf} \cdot \mathbf{I} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - \mathbf{I}^2\} \quad (\text{B.6})$$

となる ($\eta = 0$ のとき)。 $\gamma_N \hbar \mathbf{H}_{hf}$ が e^2qQ よりも大きいとき、後者を摂動として解くと図 B.1 のようなエネルギーレベルに分かれて 3 種類の遷移が起こる。上と同じく Cu には 2 つの同位体があるので、1 つの結晶学的なサイトに対して計 6 本のピークが観測されることになる。



The energy level diagram for a Cu nuclear spin, $I = 3/2$, under the external magnetic field applied perpendicular to the main principal axis of the electric field gradient tensor. (a) Without eqQ effect, (b) with first order eqQ effect, (c) with second order eqQ effect, where $\nu_Q = 3e^2qQ/2I(2I-1)\hbar$. When the external magnetic field is applied parallel to the main principal axis of the electric field gradient tensor, $\nu_Q/2$ and $3\nu_Q^2/16\nu_0$ in (b) and (c) should be replaced by ν_Q and 0, respectively.

図B.1 内部磁場と eqQ が共存する場合のエネルギーレベル

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986).
- [2] D. M. Ginsberg, editor, *Physical Properties of High Temperature Superconductors I-IV*, World Scientific, 1989.
- [3] 十倉好紀, 固体物理, **25**, 618 (1990).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [5] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **20**, 1064 (1950).
- [6] Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, A. Katsui, T. Murakami, N. Kobayashi, and Y. Muto, *Physica B*, **148**, 329 (1987).
- [7] 北沢宏一, 岸尾光二, 応用物理, **57**, 1644 (1988).
- [8] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **40**, 2254 (1989).
- [9] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Nature*, **337**, 345 (1989).
- [10] S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penny, D. Kaiser, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1768 (1987).
- [11] S. J. Hagen, T. W. Jing, Z. Z. Wang, J. Horvath, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B*, **37**, 7928 (1988).
- [12] M. Mali, D. Brinkmann, L. Pauli, J. Roos, H. Zimmermann, and J. Hulliger, *Phys. Lett. A*, **124**, 112 (1987).
- [13] W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, G. P. Espinosa, and J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1860 (1987).
- [14] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda, and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2280 (1988).

- [15] P. W. Anderson, *Science*, **235**, 1196 (1987).
- [16] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 717 (1993).
- [17] N. Bulut and D. J. Scalapino, *J. Mater. Res.*, **5**, 46 (1990).
- [18] R. J. Birgeneau and G. Shirane, *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, World Scientific, 1989.
- [19] C. H. Pennington and C. P. Slichter, *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, World Scientific, 1990.
- [20] P. W. Anderson and Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, pp. 132 (1988); *ibid.* **60**, 2257 (1988).
- [21] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 4126 (1994).
- [22] T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 2905 (1990).
- [23] T. Moriya and K. Ueda, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer-Verlag, 1985.
- [24] T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1455 (1994).
- [25] A. J. Millis, H. Monien, and D. Pines, *Phys. Rev. B*, **42**, 167 (1990).
- [26] 伊藤豊, 物性研究, **64**, 631 (1995).
- [27] R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. B. Van Dover, R. J. Cava, P. M. Marsh, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, and S. M. Zahurak, *Physica C*, **173**, 37 (1991).
- [28] B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales, and E. Sonder, *J. Mater. Res.*, **5**, 767 (1990).
- [29] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, **41**, 243 (1990).
- [30] H. T. Shih, K. V. Ramanujachary, and M. Greenblatt, *Physica C*, **176**, 87 (1991).
- [31] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, and M. Takano, *Physica C*, **159**, 93 (1989).

- [32] S. Kambe, M. Kawai, and T. Kawai, *Solid State Comm.*, **75**, 435 (1990).
- [33] W Bauhofer, Hj. Mattausch, R. K. Kremer, P Murugaraj, and A. Simon, *Phys. Rev. B*, **39**, 7244 (1989).
- [34] C. C Torardi, E. M. McCarron, P L. Gai, J. B. Parise, J. Ghoroghchian, D. B. Kang, M.-H. Whangbo, and J. C Barry, *Physica C*, **176**, 347 (1991).
- [35] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, Y. Le Page, K. Remschnig, R. Ramesh, R. Jones, G. Pleizier, and G. W. Hull, *Physica C*, **172**, 13 (1990).
- [36] M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *Physica C*, **177**, 52 (1991).
- [37] H. W Zandbergen, W A. Groen, A. Smit, and G. van Tendeloo, *Physica C*, **176**, 247 (1991).
- [38] H. Mazaki, M. Kakihana, and H. Yasuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 38 (1991).
- [39] F A. Karbarz, O. D. Lacy, K. C. Goretta, U. Balachandran, S. Donglu, J. G. Chen, X. Ming, and M. C. Hash, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 251 (1990).
- [40] T. Ishida, K. Koga, S. Nakamura, Y. Iye, K. Kanoda, S. Okui, T. Takahashi, T. Oashi, and K. Kumagai, *Physica C*, **176**, 24 (1991).
- [41] H. Maeda, Y Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
- [42] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W R. McKinnon, G. W Hull, M. Giroud, and D. M. Hwang, *Phys. Rev. B*, **37**, 9382 (1988).
- [43] H. Nagano, R. Liang, Y Matsunaga, M. Sugiyama, M. Itoh, and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L364 (1989).
- [44] G. Triscone, J.-Y Genoud, T. Graf A. Junod, and J. Müller, *Physica C*, **176**, 247 (1991).
- [45] P Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, and E. Kaldis, *Nature*, **334**, 596 (1988).
- [46] C. Beeli, H. U. Nissen, Y Kawama, and P Stadelmann, *Z. Phys. B*, **73**, 313 (1988).

- [47] C. Chaillout, P. Bordet, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis, and S. Rusiecki, *Solid State Commun.*, **70**, 275 (1989).
- [48] T. Krekels, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, and E. Jilek, *Physica C*, **178**, 383 (1991).
- [49] J. Karpinski, S. Rusiecki, B. Bucher, E. Kaldis, and E. Jilek, *Physica C*, **161**, 618 (1989).
- [50] J. L. Tallon, D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland, and F. J. Blunt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7220 (1990).
- [51] G. Triscone, J.-Y. Genoud, T. Graf A. Junod, and J. Müller, *Physica C*, **201**, 1 (1992).
- [52] J.-Y. Genoud, T. Graf, G. Triscone, A. Junod, and J. Müller, *Physica C*, **192**, 137 (1992).
- [53] P. Berastegui, P. Fischer, I. Bryntse, L.-G. Johansson, and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, **127**, 31 (1996).
- [54] Y. X. Guo, R. Høier, T. Graf, and J.-Y. Genoud, *Philos. Mag. B*, **72**, 383 (1995).
- [55] T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1362 (1991).
- [56] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, and S. Komiyama, *Physica C*, **228**, 91 (1993).
- [57] R. Stern, M. Mali, I. Mangelschots, J. Roos, and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B*, **50**, 426 (1994).
- [58] R. Stern, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B*, **51**, 15478 (1995).
- [59] R. Stern, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B*, **52**, 15734 (1995).
- [60] M. Kato, T. Ohmura, M. Nakanishi, T. Miyano, K. Yoshimura, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *Proceedings of International Symposium on Metallurgy and Materials of Non-Ferrous Metals and Alloys*, 383 (1996).

- [61] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher, and E. Jilek, *Physica C*, **160**, 449 (1989).
- [62] P. Berastegui, M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L.-G. Johansson, S. Eriksson, L. Börjesson, and M. Käll, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2424 (1993).
- [63] K. Kurusu, H. Takami, and K. Shimtomi, *Analyst*, **114**, 1341 (1989).
- [64] M. Karppinen, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **104**, 276 (1993).
- [65] M. Karppinen, A. Fukuoka, J. Wang, S. Takano, M. Wakata, T. Ikemachi, and H. Yamauchi, *Physica C*, **208**, 6636 (1993).
- [66] M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *Physica C*, **185-189**, 685 (1991).
- [67] R. S. Roth, C. J. Rawn, and L. A. Bendersky, *J. Mater. Res.*, **5**, 46 (1990).
- [68] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*, American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards, 1982.
- [69] M. Onoda, M. Sera, K. Fukada, S. Kondoh, M. Sato, T. Den, H. Sawa, and J. Akimitsu, *Solid State Commun.*, **66**, 189 (1988).
- [70] Y. Ikeda, Z. Hiroi, H. Ito, S. Shimomura, M. Takano, and Y. Bando, *Physica C*, **165**, 189 (1989).
- [71] A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, and H. Asano, *Phys. Rev. B*, **42**, 4228 (1990).
- [72] M. Gurvitch and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1337 (1987).
- [73] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, **41**, 846 (1990).
- [74] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, and H. Igarashi, *Phys. Rev. B*, **43**, 7875 (1991).
- [75] D. C. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 218 (1991).

- [76] H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Kato, and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2144 (1995).
- [77] T. Oashi, K. Kumagai, Y. Nakajima, T. Tomita, and T. Fujita, *Physica C*, **157**, 315 (1989).
- [78] C. H. Pennington, D. J. Durand, D. B. Zax, C. P. Slichter, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, **37**, 7944 (1988).
- [79] T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Imai, T. Tsuda, T. Takabatake, Y. Nakazawa, and M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2494 (1988).
- [80] K. Yoshimura, T. Imai, T. Shimizu, Y. Ueda, K. Kosuge, and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 3057 (1989).
- [81] H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda, and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2659 (1988).
- [82] S. Kambe, Y. Yoshinari, H. Yasuoka, A. Hayashi, and Y. Ueda, *Physica C*, **185-189**, 1181 (1991).
- [83] T. Tsuda, T. Shimizu, H. Yasuoka, K. Kishio, and K. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2908 (1988).
- [84] A. H. Moudden, L. Vasiliu-Doloc, N. Blanchard, G. Collin, and J. Hammann, *Physica C*, **235-240**, 1621 (1994).
- [85] L. Vasiliu-Doloc, A. H. Moudden, G. Collin, and D. Durand, *Physica B*, **213&214**, 63 (1995).
- [86] T. E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.*, **63**, 1 (1991).
- [87] T. Goto, S. Nakamura, M. Kikuchi, Y. Syono, and T. Fukase, *Phys. Rev. B*, **54**, 3562 (1996).
- [88] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, T. R. Thurston, P. J. Picone, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, M. Sato, K. Fukada, S. Shamoto, Y. Endoh, K. Yamada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **38**, 6636 (1988).
- [89] J. D. Axe, A. D. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, and Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2751 (1989).

- [90] N. Nishida, H. Miyatake, S. Okuma, T. Tamegai, Y. Iye, R. Yoshizaki, K. Nishiyama, and K. Nagamine, *Physica C*, **156**, 625 (1988).
- [91] B. X. Yang, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, T. M. Riseman, D. L. Williams, Y. J. Uemura, B. Sternlieb, M. A. Subramanian, A. R. Strzelecki, J. Gopalakrishnan, and A. W. Sleight, *Phys. Rev. B*, **39**, 847 (1989).
- [92] R. De Renzi, G. Guidi, P. Carretta, G. Calestani, and S. J. F. Cox, *Phys. Lett. A*, **135**, 132 (1989).
- [93] I. Nowik, I. Felner, and E. R. Bauminger, *Phys. Rev. B*, **45**, 4912 (1992).
- [94] Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, and T. Fukase, *Physica C*, **159**, 105 (1989).
- [95] Y. Idemoto and K. Fueki, *Physica C*, **168**, 167 (1990).
- [96] R. G. Buckley, J. L. Tallon, I. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden, and N. B. Milestone, *Physica C*, **156**, 629 (1988).
- [97] M. Kato, W. Ito, Y. Koike, T. Noji, and Y. Saito, *Physica C*, **226**, 243 (1994).
- [98] H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, and G. Thomas, *Nature*, **331**, 596 (1988).
- [99] A. W. Hewat, P. Fischer, E. Kalis J. Karpinski, S. Rusiecki, and E. Jilek, *Physica C*, **167**, 579 (1990).
- [100] I. Banerjee, Q. S. Yang, C. M. Falco, and I. K. Schuller, *Solid State Commun.*, **41**, 805 (1982).
- [101] P. R. Auvil and J. B. Ketterson, *Solid State Commun.*, **67**, 1003 (1988).
- [102] D. E. Morris, N. G. Asmar, J. H. Nickel, R. L. Sid, and J. Y. T. Wei, *Physica C*, **159**, 287 (1989).
- [103] E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, K. Conder B. Bucher, and E. Jilek, *Physica C*, **185-189**, 190 (1991).
- [104] J. Karpinski, K. Conder, H. Schwer, Ch. Krüger, E. Kalis, M. Maciejewski, C. Rossel, M. Mali, and D. Brinkmann, *Physica C*, **227**, 68 (1994).

- [105] H. Zimmermann, M. Mali, I. Mangelschots, J. Roos, D. Brinkmann, J. Karpinski, S. Rusiecki, and E. Kaldis, *J. Less-Common Metals*, **164&165**, 132 (1990).
- [106] T. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 772 (1993).
- [107] T. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 779 (1993).
- [108] K. Yoshimura, N. Saga, T. Sawamura, M. Kato T. Shimizu, and K. Kosuge, *Physica C*, **235-240**, 1701 (1994).
- [109] Y. Yamada, J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto, and F. Izumi, *Physica C*, **173**, 185 (1991).
- [110] J. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, J. Karpinski, and S. Rusiecki, *Physica C*, **159**, 668 (1989).
- [111] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A. W. Hewat, J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, and P. Fischer, *Solid State Commun.*, **66**, 1117 (1988).
- [112] H. A. Borge, R. Kwok, J. D. Thompson, G. L. Wells, J. L. Smith, Z. Fisk, and D. E. Peterson, *Phys. Rev. B*, **36**, 2404 (1987).
- [113] J. E. Schirber, D. S. Ginley, E. L. Venturini, and B. Morosin, *Phys. Rev. B*, **35**, 8709 (1987).

謝辞

本研究全般にわたって、理学研究科化学教室無機物性化学講座の小菅皓二教授ならびに吉村一良助教授の御指導をいただきました。

小菅皓二教授には私が当研究室に4回生として配属されて以来、高温酸化物超伝導体の固体化学的研究という非常に興味深いテーマ研究する機会を与えていただきました。特に大学院課程では自ら研究するテーマを選び、それを自由に研究することを許していただきました。また研究の進め方について絶えず議論していただき、遅々として研究の進まないときも叱咤激励していただきました。心より厚く御礼を申し上げます。

吉村一良助教授には、私が3回生の学生実験を履修して以来、文字通り、手取り足とりで御指導していただきました。それらを通して、実験に対する姿勢や得られた結果をどう考えるかなど、研究者にとって最も基本的かつ重要なことを学ぶことができました。吉村助教授はNMRのスペシャリストであり、本研究における物性の微視的な評価を行うにあたって、細部に至るまで議論していただき、また随時有益なアドバイスをしていただきました。心より厚く御礼を申し上げます。

東京工業大学垣花真人助教授には、錯体重合法によるY247相の試料を御提供いただきました。また試料評価の方法などについて議論していただき大変参考になりました。心より厚く御礼を申し上げます。

舞鶴工業高等専門学校の宮野敏男助教授には、電子顕微鏡観察における基本的な操作ならびに解析について御指導をいただきました。心より深く感謝いたします。

金属材料研究所の清水禎博士には、Y247相の電場勾配の計算を行っていただき、またNQRの結果について有益な御助言をいただきました。心より深く感謝いたします。

(株)日本電子の鈴木三喜男氏、佐藤正和氏には当社の電子顕微鏡装置の使用を快く許していただきました。特に鈴木氏には実際の操作について丁寧に指導していただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

無機物性化学講座（旧金相学研究室）の多くの学生の方々ならびに卒業生の諸兄には色々な面で御支援をいただき、公私を含めて非常に楽しい研究生活を送ることができました。名前を挙げると限りがありませんが、御世話になった全ての皆様に改めて深く感謝いたします。

最後に、これまで私の研究生生活を支えてくれた家族に深く感謝の意を表したいと思っています。

平成9年7月1日

Evidence for Antiferromagnetic Order in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ Phase with
Stoichiometric Cation Composition

Masaki KATO, Kazuyoshi YOSHIMURA and Koji KOSUGE

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University
Kyoto 606-01, Japan

Journal of Solid State Chemistry
に 提 載 (予 定)

Abstract

We have succeeded in synthesizing the insulating phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) with the stoichiometric cation composition by use of a technique of making heat treatment in an evacuated tube with titanium powders. The excess oxygen content δ and the average valence of Bi were determined electrochemically by the coulometric titration method. The value of δ in the insulating phase was found to be 0.02. The hole concentration h was also estimated with values of δ and the average valence of Bi in Bi2201. As a result, temperature dependence of resistivity and h dependence of T_c and Meissner volume fraction indicated the similar behaviors to those of other high- T_c systems. The antiferromagnetic order of Cu^{2+} spins in the insulating Bi2201 phase has been confirmed by the nuclear magnetic resonance. Thus, we could obtain the three distinct electronic states observed in high- T_c oxides, i.e., over-doped metallic, superconducting and antiferromagnetic phases in Bi2201 compounds only by changing the oxygen content. The static parameters of the hyperfine field and the electric field gradient at Cu sites in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ were found to be almost comparable to those of other antiferromagnetic phase of high- T_c oxides.

1. INTRODUCTION

It is well known that the high- T_c superconductivity can be achieved if adequate contents of carriers are introduced into the insulating cuprate oxides with antiferromagnetic long-range order in the so-called CuO_2 plane (1). At a certain critical doping concentration, the system undergoes an insulator-to-metal transition, and superconductivity emerges. As the hole concentration increases, the value of T_c increases, and reaches a maximum (2). With further increase of carrier concentration, the superconductivity vanishes with decreasing T_c . Then, we can observe normal metallic ground state which is known as the over-doped states in a few compounds such as $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (2) and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (3). Some of these transitions of electronic states have been observed in all high- T_c compounds, although all of three states, insulating antiferromagnetic, superconducting and over-doped metallic states, could be obtained in a few materials in which carrier contents were varied by substitution of different cations such as the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ system. To elucidate the effect of carriers more clearly, it can be worthy to synthesize a compound in which all of three states can be realized only by changing the oxygen content. Unfortunately, this attempt has not been successful among high- T_c oxides such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ or $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$; the over-doped metallic and the antiferromagnetic phases could not be synthesized in the former and the latter cases, respectively.

The effect of substitution in Bi-Sr-Cu-O system was also investigated by several workers (4-8). In our previous work (9, 10) on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201), we found that Bi2201 compounds with the stoichiometric cation composition were able to be synthesized with the heat treatment under

oxygen pressures of about 30 bar. This compound, whose excess oxygen content, δ , was found to be about 0.5, showed metallic conductivity down to 4.2K. By the heat treatment in flowing inert gas such as nitrogen at around 650 °C, we could obtain the superconducting phase, of which the value of δ was about 0.1 and that of T_c was about 15K. We could not decrease, however, the value of δ in the Bi2201 compound less than 0.12 by firing under inert gas at higher temperature than 700 °C due to the decomposition of the sample. This fact indicates that the Bi2201 phase should be thermodynamically unstable at higher temperature in this atmosphere. Thus, we tried successfully to synthesize the single phase of Bi2201 compound with lower value of δ by the heat treatment at lower temperature under lower oxygen partial pressure.

The antiferromagnetic phase of high- T_c cuprates has been described successfully by the two-dimensional Heisenberg model with the Néel temperature near the room temperature (11). Recently, Goto et al. have reported on the magnetic character of antiferromagnetic phase in $\text{TlBa}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ system (12). They concluded that the magnetic properties at Cu sites were nearly the same as in antiferromagnetic phases of other high- T_c oxides. It was also found, however, that the character of the block layer and the spin dynamics of CuO_2 plane were quite different from those in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and La_2CuO_4 . On the other hand, there have been a few reports on the antiferromagnetic phase in Bi-based compounds (13-15). Particularly, Bi2201 compounds have been less investigated in this viewpoint (16) because of the non availability of the single phase with stoichiometric cation composition.

In this paper, we report on the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ phase for $\delta \cong 0$ with the stoichiometric cation composition. The temperature dependence

of the resistivity is presented for Bi2201 compounds with various oxygen contents. The hole concentration h was estimated using the result of the chemical analysis on the value of δ and the average valence of Bi. As a result, h dependencies of T_c and of Meissner volume fraction are also presented. Finally, we demonstrate the existence of the long-range antiferromagnetic order in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ phase for $\delta \cong 0$ at 1.3K by the nuclear magnetic resonance under zero magnetic field. By a brief discussion, static parameters of the antiferromagnetic Bi2201 phase are compared with those in other high- T_c materials.

2. EXPERIMENTAL

The chemical formula of all samples investigated here can be written by $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ with stoichiometric cation composition. All samples were synthesized by the solid state reaction as follows. The raw materials of Bi_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and CuO with 99.99% purity with stoichiometric cation composition were mixed thoroughly, pelletized and heated in air at 700 °C for 1 day. Then, the sample thus prepared was again ground and exposed to the heat treatment at 840 °C under high oxygen pressures of 30 bar for 2 days. After this heat treatment, we could obtain a single phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, in which the value of δ is about 0.5 as mentioned below. Detailed procedures of this synthesis should be referred to our previous work (9). In order to reduce the oxygen content, we succeedingly exposed it to one of following heat treatments: (I) firing in flowing N_2 gas for 2 days in the range from 650 °C to 700 °C, (II) firing with the titanium powder as a reductant in an evacuated silica tube for 2 days at 350 °C. In

this tube, the sample and the titanium powder were separated, and were heated at different temperatures as shown in Fig. 1.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed by using the monochromatic Cu K α X-ray for the characterization of the obtained samples.

The oxygen content and the average valence of bismuth were measured electrochemically by the coulometric titration method. This method was first applied for high-Tc Bi-based oxides by Kurusu et al. (17) in order to distinguish the valences of copper and bismuth. In this method, we used the following two reducing reagents; copper (I) chloride CuCl for the determination of the oxygen content and iron (II) chloride FeCl₂ for that of the average valence of Bi. We followed similar procedures to those of Kurusu et al. One should refer to their report (17) for details.

Magnetic susceptibility measurements were performed with the superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer in the magnetic field of 10 Oe and 10 kOe for powdered samples. Also magnetic susceptibility at high temperatures between 300 K and 700 K was obtained by the magnetic balance in the field of 5 kOe.

The electric resistivity measurements on sintered samples were carried out by the conventional four probe method from 4.2K to the room temperature in a heating rate of 0.1-0.5 K/min.

Nuclear magnetic resonance (NMR) and nuclear quadrupole resonance (NQR) experiments were performed by the spin-echo pulse sequence mode using a home-made pulsed spectrometer. NMR and NQR spectra for ⁶³Cu and ⁶⁵Cu were taken under zero external magnetic field by plotting the spin-echo amplitude versus frequency with a time-separation between exiting and refocusing pulses, τ , of 40 μ sec.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and characterization

XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ compounds are shown in Fig. 2. By the heat treatment under 30 bar oxygen pressures, as previously reported (9), we could obtain the single phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ sample whose XRD pattern is shown in Fig. 2 (a). The value of δ in this sample was determined to be 0.48 using the coulometric titration method. By exposing this sample to the heat treatment (I) at 700°C, we could obtain the superconducting phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.12}$ as shown in Fig. 2 (b). We could also obtain the Bi2201 compounds with δ from 0.48 to 0.12 using the treatment (I) by controlling the temperature from 600 to 700 °C at which compounds were heated. It has been, however, impossible to decrease the value of δ less than 0.12 using the treatment (I) even at higher temperature than 700 °C due to the decomposition of the sample. To obtain the single phase of Bi2201 compound with lower value of δ , the compound was exposed to the heat treatment (II). The titanium powder with the quantity of $0.5\Delta\delta$ mol per 1 mol of Bi2201 was enclosed in silica tube because TiO_2 was found to be formed after the reaction, where $\Delta\delta$ represents the difference in δ between before and after the heat treatment. From the value of the standard free energy of formation for TiO_2 at 800 °C (18), we can estimate the partial oxygen pressure in the quartz tube to be less than 10^{-30} Torr. Furthermore, the sample was heated at relatively low temperature (350 °C) in order to avoid the rapid reduction and to keep the stability of Bi2201 phase. The XRD pattern for the sample

obtained by the treatment (II) is shown in Fig. 2 (c). The value of δ of this sample was found to be 0.02 by the coulometric titration method. Thus, we have succeeded in varying the value of δ in Bi2201 compounds from 0.48 to 0.02 using the heat treatment (I) and (II). Figure 3 shows the oxygen content dependence of lattice parameters on the basis of pseudo tetragonal unit cell in which the modulated structure is ignored. One can notice that both of a and c lattice constants and the volume of the unit cell increase with decreasing the oxygen content. This behavior is similar to those of other high- T_c oxides. The modulation period could also be estimated from the value of 2θ at satellite peaks in XRD patterns. In this estimation, we assume that the modulations exist along $[0kl]$ direction as well as in the $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ system (8, 19). As a result, it was noticeable that the modulated structure also varied continuously with decreasing the oxygen content. In addition, for $\delta = 0.02$, we found that the direction was along $[0h0]$ and that the period is almost 5.0 times as long as b lattice constants, implying that the modulation is nearly commensurate. The origin of modulated structure in Bi cuprate has been attributed to the existence of excess oxygen in Bi-O layer so far (20, 21). This explanation is consistent with the fact that the excess oxygen content affects the period and/or the direction of the modulation in these Bi2201 compounds. It does not agree, however, with the existence of the modulation in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ compound from which the excess oxygen has almost been removed. Thus, we may conclude that only the incommensurateness of the modulation is caused by the excess oxygen. The origin of the modulation is still unclear, although we may regard the origin as the intrinsic mismatching between Bi-O rock salt layer and Cu-O₂ layer.

3.2. Resistivity

Figure 4 shows the temperature dependence of the resistivity for Bi2201 compounds with various oxygen contents. For the sample with the value of δ more than 0.23, the temperature dependence of the resistivity shows the metallic behavior down to 4.2K. The superconducting transition was observed around 10 K for the sample with δ ranging from 0.19 to 0.08. The resistivity above T_c of these superconducting phases shows T-linear dependence as previously reported (22-24). Moreover, the overdoped metallic sample with δ of 0.48 indicates the dependence of a higher power of T, near T^2 , at low temperature, which is a typical behavior in an ordinary Fermi liquid. This crossover from T-linear to T^2 -dependence has been observed also in $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Tl2201) compounds (25). On the other hand, the resistivity of the sample with δ of 0.04 shows the semiconducting behavior. Although the decrease of the resistivity was observed at low temperature, the superconducting fraction was possibly small as shown in the result of the magnetic susceptibility measurement. Moreover, we could not measure the resistivity of the sample with δ of 0.02 due to its too high resistivity to be detected with our apparatus at the room temperature. As mentioned below, this sample shows no Meissner effect down to 2K. Consequently, in these Bi2201 compounds, we could synthesize all the metallic, superconducting and insulating phases only changing the oxygen content.

3.3. Magnetic susceptibility

The temperature dependence of the magnetic susceptibility around T_c for Bi2201 compounds is shown in Fig. 5. Corresponding to the resistivity data, the superconducting transition was observed for the

samples with δ from 0.19 to 0.08. The values of both T_c and Meissner volume fraction, f , for these samples are plotted against the excess oxygen content δ in Fig. 6 (a). Meissner volume fraction for $\delta=0.12$ corresponds to about 40% of that for the powdered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sample. The value of 2δ is not, however, exactly equal to the nominal hole concentration because of the mixed valence of Bi^{3+} and Bi^{5+} . The coulometric titration method has also enabled us to determine the average valence of Bi, ν_{Bi} . The oxygen content dependence of ν_{Bi} is shown in Fig. 6 (b). It is to be noted that the value of ν_{Bi} systematically increases with the oxygen content. As a result, using the charge neutrality we can calculate the average of hole concentration, h , given by $h=2\delta - 2(\nu_{\text{Bi}} - 3)$. Thus, values of T_c and f can be plotted as a function of h for Bi2201 compounds in Fig. 6 (c). One can notice that h dependence of T_c and fractions are similar to those of other high- T_c oxides except the maximum value of T_c .

In order to clarify magnetic properties of insulating $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ compound, we measured the magnetic susceptibility, χ , from 2 K to 700 K as shown in Fig. 7. Measurements were performed by SQUID and magnetic balance techniques below and above 300 K, respectively. The magnitude of χ is almost temperature independent in contrast to that in the case of La_2CuO_4 in which the χ - T curve showed the peak at about 350 K due to the three-dimensional long range antiferromagnetic order (26). The disappearance of the cusp in χ - T curve for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ should be attributed to the strong two-dimensional behavior of CuO_2 plane as reported in several experiments.

3.4. NQR and NMR

As shown in Fig. 8, Cu NQR spectrum was observed under zero magnetic field for the over-doped metallic sample of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.48}$. NQR component for ^{65}Cu is removed by the numerical analysis. The spectrum with NQR frequency (ν_Q) around 31 MHz could be decomposed into at least four broad peaks, although all Cu sites are equivalent in the ideal Bi2201 structure without the modulation. We can consider two reasons why several broad components were observed as follows. One is that ν_Q depends on the number of oxygen coordination around the Cu site. For example, because of different oxygen coordination caused by the excess oxygen, two resonance peaks were observed in over-doped Tl2201 compound (27) without the modulation and with the similar structure as of Bi2201 compound. Hence, Cu sites in over-doped Bi2201 compound were probably coordinated with several different numbers of oxygen owing to about one excess oxygen per two unit cells. The other reason is that the random potential at Cu sites should be induced by the modulated structure in Bi-O layer. In fact, broader NQR spectrum, whose width is about 10 MHz, has been observed in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) compounds (28) in contrast to that in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (29, 30).

As seen in Fig. 9, Cu NQR spectrum was also measured in the superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.12}$ compound of which the ν_Q shifted to lower and narrower frequency range between 24 and 37 MHz compared with that of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.48}$ sample. This oxygen content dependence of ν_Q was also observed in Tl2201 compounds (27).

In Fig. 10, we show NMR spectrum for the insulating sample of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ at 1.3K. One can note broad resonance lines located in the frequency region between 80 and 100 MHz. The reason for the broad

spectrum also can be attributed to the reasons above mentioned on NQR measurements for the over-doped Bi2201 compound. The result could not be interpreted only by electric quadrupole interactions but also by the antiferromagnetic order of Cu^{2+} spins as investigated on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and La_2CuO_4 (31, 32). Six lines, however, should be observed for the single copper site, including two isotopes of ^{63}Cu and ^{65}Cu , under the hyperfine field with the quadrupole interaction. Therefore, assuming that the spectrum consisted of one component, we analyzed the spectrum using third-order perturbation theory of hyperfine interactions with parameters of ν_Q of ^{63}Cu frequency $^{63}\nu_Q$, the hyperfine field H_{hf} and the angle θ between the principal axis of the electronic field gradient (EFG). Here, the axial symmetry of the EFG η was considered to be 0. The solid line in Fig. 10 indicates the spectrum profile produced by the parameters of $H_{\text{hf}} = 76.12 \text{ kOe}$, $^{63}\nu_Q = 29 \text{ MHz}$ and $\theta = 70 \text{ degree}$. The spectrum could be fitted by other profiles with different values of $^{63}\nu_Q$ and θ , although the value of H_{hf} was almost the same in those profiles. As a result, we obtained the parameters $H_{\text{hf}} \sim 76 \text{ kOe}$, $^{63}\nu_Q = 22\sim 30 \text{ MHz}$ and $\theta = 65\sim 90 \text{ degree}$ as shown in Table 1. Static parameters obtained with NMR experiments for other cuprate are also given in Table 1 for the comparison. As a result, these parameters were found to be comparable to those of other antiferromagnetic cuprate.

We could not obtain the exact value of the hyperfine coupling constant $A-4B$, in which A and B represent the on-site and transferred hyperfine coupling constants, because of the lack of Knight shift data at various temperatures. Nevertheless, we could estimate the absolute value using the static magnetic moment. Experimental results of the magnetic moment in antiferromagnetic Bi2201 phase have not been obtained yet, so that we

used the value of Bi2212 compound. Recently, antiferromagnetic ordered state in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{PrCu}_2\text{O}_8$, which was obtained with being substituted Pr^{3+} for Ca^{2+} in Bi2212 superconductor, was observed by Moudden et al. (15) using the neutron scattering experiment. They found that the magnetic moment of Cu was $0.7 \pm 0.1 \mu_B$ and that it was comparable with other cuprate antiferromagnets such as La_2CuO_4 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Assuming that the moment of Cu, μ_{Cu} , in Bi2201 phase is almost the same value as in Bi2212 phase, we can estimate the absolute value of hyperfine coupling constant $|A-4B|$ written by $|H_{\text{hf}}/\mu_{\text{Cu}}|$ to be $109 \text{ kOe}/\mu_B$. Hence, this value is naturally similar to those of other antiferromagnetic phase of high-Tc oxides. Thus, we have confirmed that the existence of long-range magnetic order in insulating Bi2201 compound and that the static magnetic parameters of CuO_2 planes are almost the same as those of other antiferromagnetic phases in high-Tc oxides. Consequently, the nature of antiferromagnetic order of Cu-3d spins is universal for most of high-Tc oxides. For more quantitative discussion, spin dynamics in the Bi2201 compound must be clarified by the measurement of the nuclear spin relaxation rate, which is now in progress.

4. SUMMARY

We have succeeded in synthesizing the insulating $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ with the stoichiometric cation composition by the heat treatment with titanium powder. The excess oxygen content δ in this sample was measured by the coulometric titration method, and found to be 0.02. The hole

concentration h was also estimated with values of δ and the average valence of Bi in Bi2201. As a result, temperature dependence of resistivity for various values of δ and h dependence of T_c and Meissner volume fraction showed almost the same behaviors as those in other high- T_c oxides. From the analysis of the NMR spectrum of Cu(2) site, we confirmed the antiferromagnetic order of Cu^{2+} spins. Therefore, we could synthesize all the three electronic states of insulating, superconducting and over-doped metallic phases in Bi2201 compounds only with changing oxygen content. The static parameters of the hyperfine field and the electric field gradient at Cu sites in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ were found to be almost comparable to those of other antiferromagnetic phase of high- T_c oxides.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Mr. M. Nakanishi for his kind help to carry out NMR measurements. This work has been partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research by the Ministry of Education, Science and Culture.

REFERENCES

1. See, for example, Y Iye, "Physical Properties of High Temperature Superconductors", ed. D.M.Ginsberg, (World Scientific, Singapore), Vol. III(1992).
2. J. B. Torrance, Y Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang and S. S. P Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1127 (1988).
3. Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, T. Sato, S. Iijima, T. Ichihashi and H. Igarashi, *Physica C* **162-164**, 991 (1988).
4. R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F Schneemeyer, R. B. Van Dover, R. J. Cava, P M. Marsh, J. V. Waszczak, S. H. Glarum and S. M. Zahurak, *Physica C* **173**, 37 (1991).
5. B. C. Chakoumakos, P S. Ebey, B. C. Sales and E. Sonder, *J. Mater Res.* **4**, 767 (1989).
6. A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **41**, 6418 (1990).
- 7 H. T. Shih, K. V Ramanujachary and M. Greenblatt, *Physica C* **176**, 87 (1991).
8. Y Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **159**, 93 (1989).
9. M. Kato, K. Yoshimura and K. Kosuge, *Physica C* **177**, 52 (1991).
10. M. Kato, K. Yoshimura and K. Kosuge, *Physica C* **185-189**, 685 (1991).
11. S. Chakravarty, B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1057 (1988).
12. T. Goto, S. Nakazima, M. Kikuchi, Y. Shono and T. Fukase, *Phys. Rev B*, in press.

13. N. Nishida, H. Miyatake, S. Okuma, T. Tamegai, Y. Iye, R. Yoshizaki, K. Nishiyama and K. Nagamine, *Physica C* **156**, 625 (1988).
14. B. X. Yang, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, T. M. Riseman, D. L. Williams, Y. J. Uemura, B. Sternlieb, M. A. Subramanian, A. R. Strzelecki, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **39**, 847 (1989).
15. A.H. Moudden, L. Vasiliu-Doloc, N. Blanchard, G. Collin and J. Hammann, *Physica C* **235-240**, 1621 (1994); L. Vasiliu-Doloc, A.H. Moudden, G. Collin and D. Durand, *Physica B* **213&214**, 63(1995).
16. A. Yamazaki, J. Akimitsu, H. Miyatake, S. Okuma and N. Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1921 (1990).
17. K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, *Analyst* **114**, 1341 (1989).
18. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties", [J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, (1982). Suppl. 2], American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards (1982).
19. M. Onoda and M. Sato, *Solid State Commun.* **67**, 799 (1988)
20. H. W. Zandbergen, W. A. Groben, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Physica C* **156**, 325 (1988).
21. A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi and F. Izumi, *Phys. Rev. B* **42**, 4228 (1990).
22. M. Gurvitch and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987)
23. H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).

24. S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41**, 846 (1990).
25. Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **43**, 7875 (1991).
26. D. C. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 218 (1991), and references therein.
27. S. Kambe, Y. Yoshinari, H. Yasuoka, A. Hayashi and Y. Ueda, *Physica C* **185-189**, 1181 (1991).
28. T. Oashi, K. Kumagai, Y. Nakajima, T. Tomita and T. Fujita, *Physica C* **157**, 315 (1989).
29. C. H. Pennington, D. J. Durand, D. B. Zax, C. P. Slichter, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **37**, 7944 (1988).
30. T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Imai, T. Tsuda, T. Takabatake, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2494 (1988).
31. H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2659 (1988).
32. T. Tsuda, T. Shimizu, H. Yasuoka, K. Kishio and K. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2908 (1988).
33. T. E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1.

Schematic view of the sample and the furnace in the heat treatment (II). The sample and the titanium powder were separated, and were heated at different temperatures.

Fig. 2.

XRD patterns for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ compounds with δ of 0.48 (a), 0.12 (b) and 0.02 (c).

Fig. 3.

Excess oxygen content, δ , dependence of lattice parameters for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ compounds. Solid lines are guides for eyes.

Fig. 4.

Temperature dependence of the resistivity for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ compounds with various oxygen contents.

Fig. 5.

Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ compounds with various oxygen contents. Metallic, superconducting and semiconducting behaviors can be observed by changing the oxygen content.

Fig. 6.

Excess oxygen content, δ , dependence of T_c and Meissner volume fraction, f (a) and the average valence of Bi, ν_{Bi} (b). The average hole concentration per unit cell can be estimate from values of δ and ν_{Bi} as a result of the charge neutrality. Thus, the values of T_c and f are also plotted as a function of h (c).

Fig. 7.

Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ compound from 2 K to 700K. Measurement was performed under the field of 1 T by SQUID and in the field of 0.5 T by the magnetic balance, below and above 300 K, respectively.

Fig. 8.

Typical copper NQR spectrum for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.48}$ compound measured at 1.3K. NQR component for ^{65}Cu is removed by the numerical analysis.

Fig. 9.

Typical copper NQR spectrum for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.12}$ compound measured at 1.3K. NQR component for ^{65}Cu is removed by the numerical analysis.

Fig. 10.

AF-NMR spectrum of Cu site for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$ compound measured at 1.3K under zero magnetic field. Fitted lines are obtained by third-order perturbation theory of hyperfine interaction with parameters of $H_{\text{hf}} = 76.12$ kOe, $^{63}\nu_Q = 29$ MHz and $\theta = 70$ degree. Dotted lines and broken lines correspond to components for ^{63}Cu and ^{65}Cu , respectively.

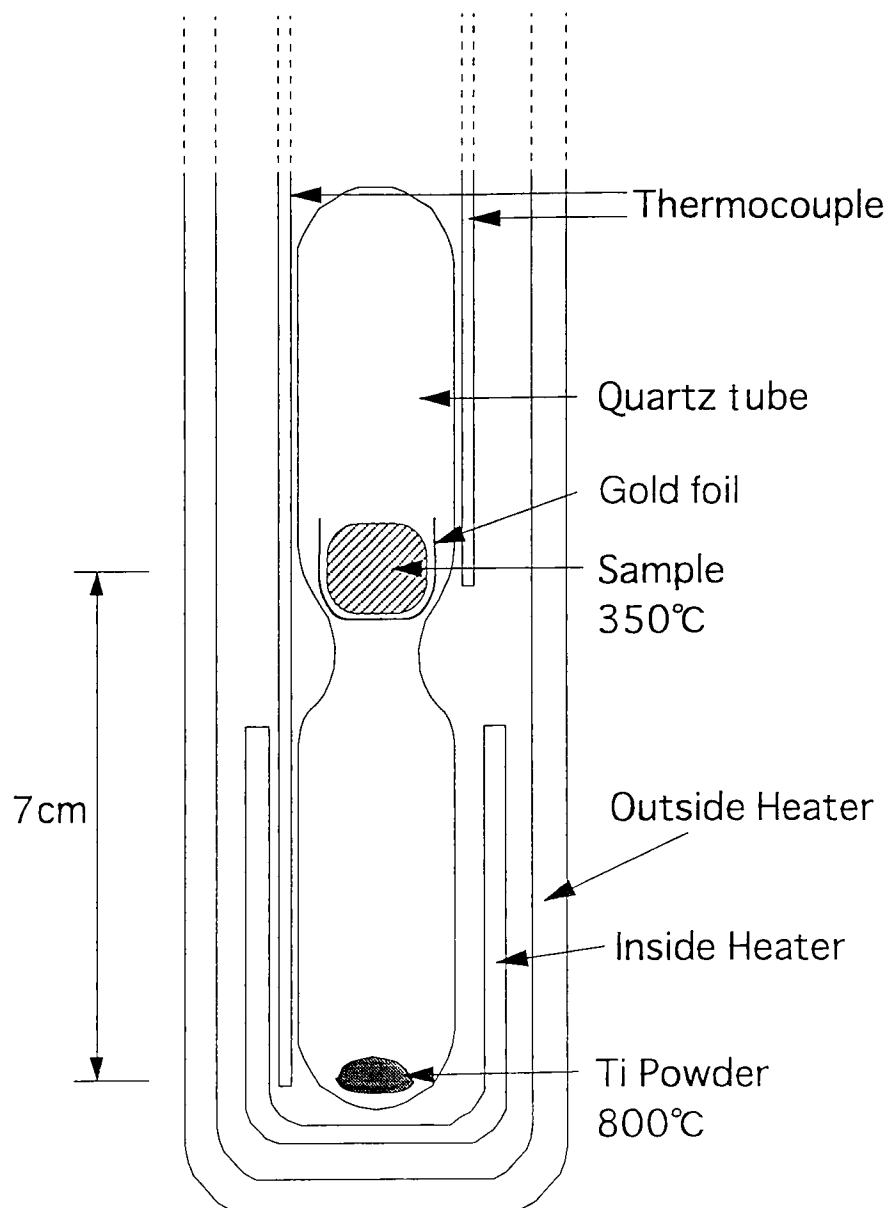
Table 1

Values of H_{hf} , $^{63}v_Q$, θ and $|A-4B|$ for $Bi_2Sr_2CuO_{6.02}$ and antiferromagnetic phases of other high- T_c oxides.

Compound	H_{hf} (kOe)	$^{63}v_Q$ (MHz)	θ (degree)	$ A-4B $ (kOe/ μ_B)
$Bi_2Sr_2CuO_{6.02}$	~76	22~30	65~90	109 (127 ^d)
$TlBa_2YCu_2O_7$ ^a	86.2	20.44(\pm 1.3)	81(\pm 9)	144 ^d
$YBa_2Cu_3O_6$ ^b	79.65	22.87	90(\pm 10)	132.8 ^d
La_2CuO_4 ^c	81.86	31.9	79	136.4 ^d

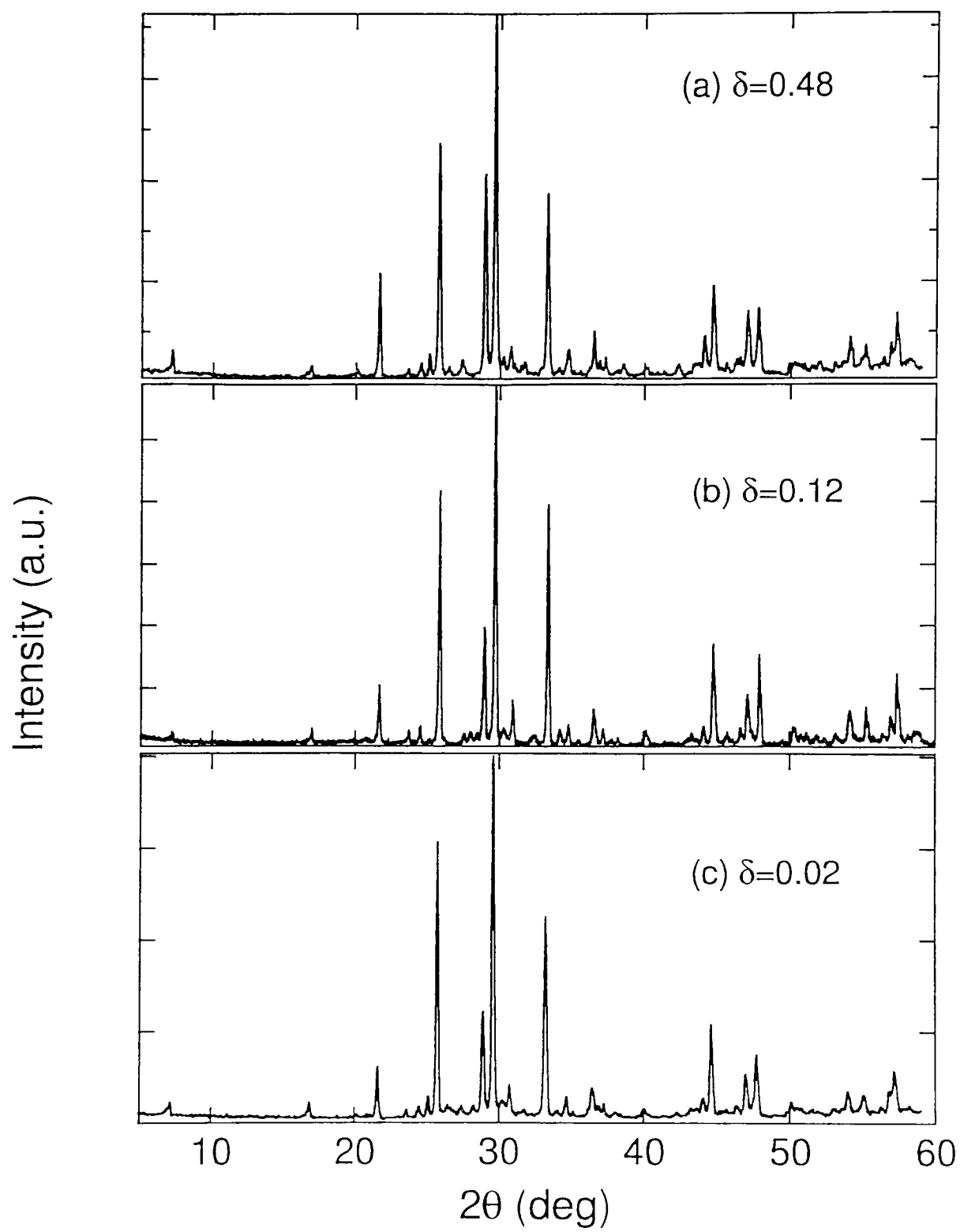
^a Ref. 12., ^b Ref. 31, ^c Ref. 32

^d as a result of the value of $\mu_{Cu}=0.6$ which is obtained by the theoretical estimation (Refs. 12 and 33)



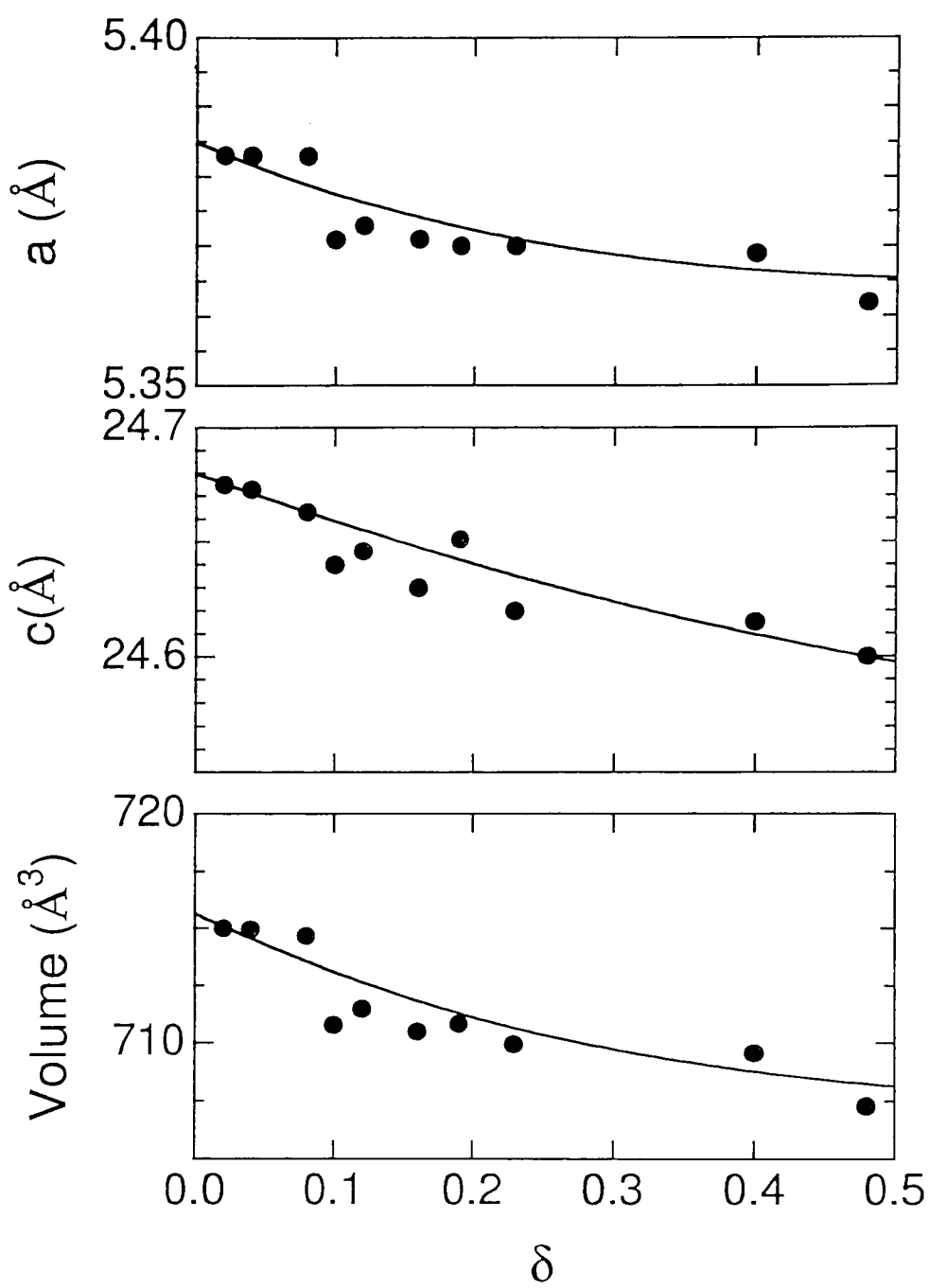
M Kato et al

Fig 1



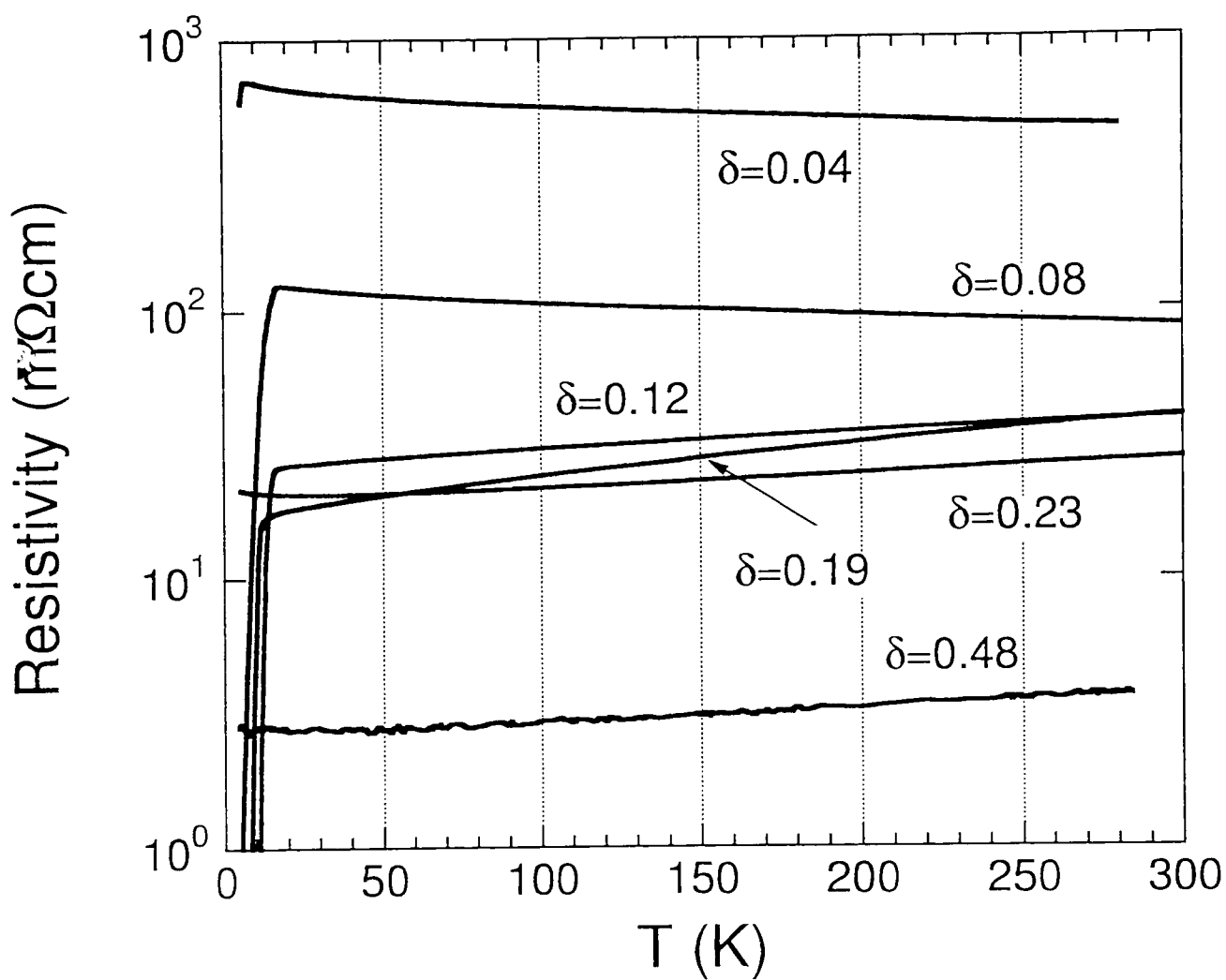
M Kato et al

Fig 2



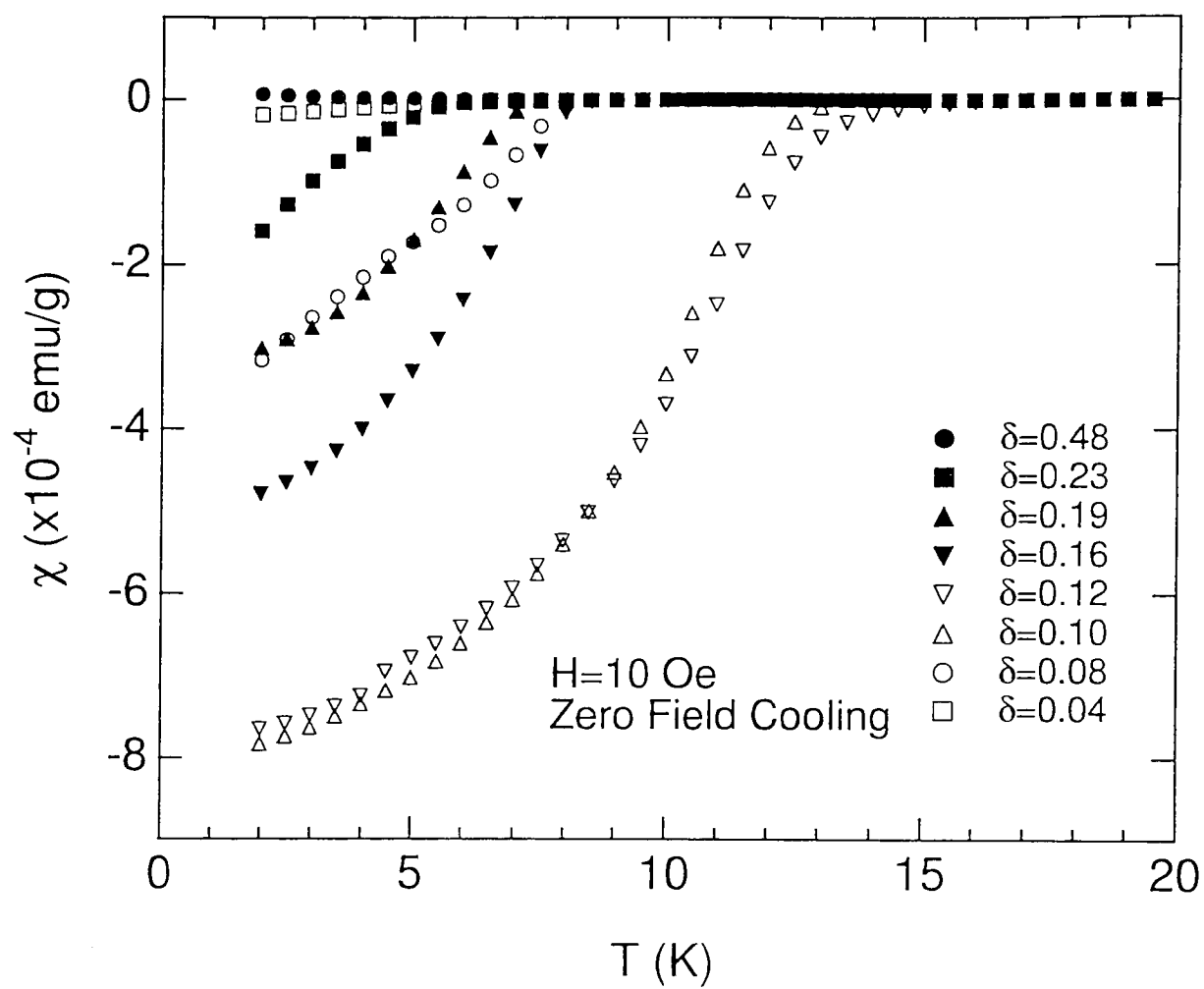
M Kato et al.

Fig. 3



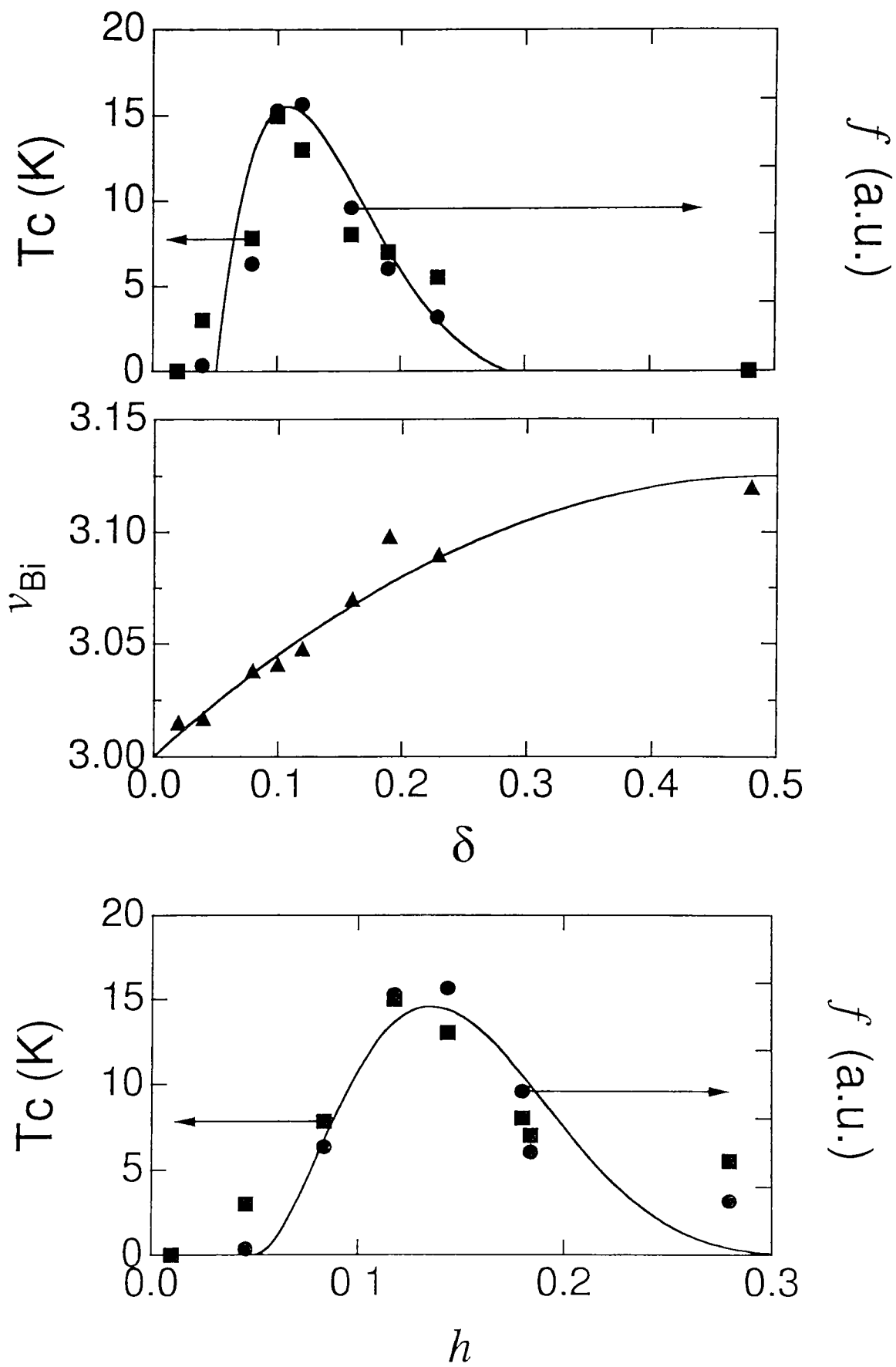
M Kato et al

Fig 4



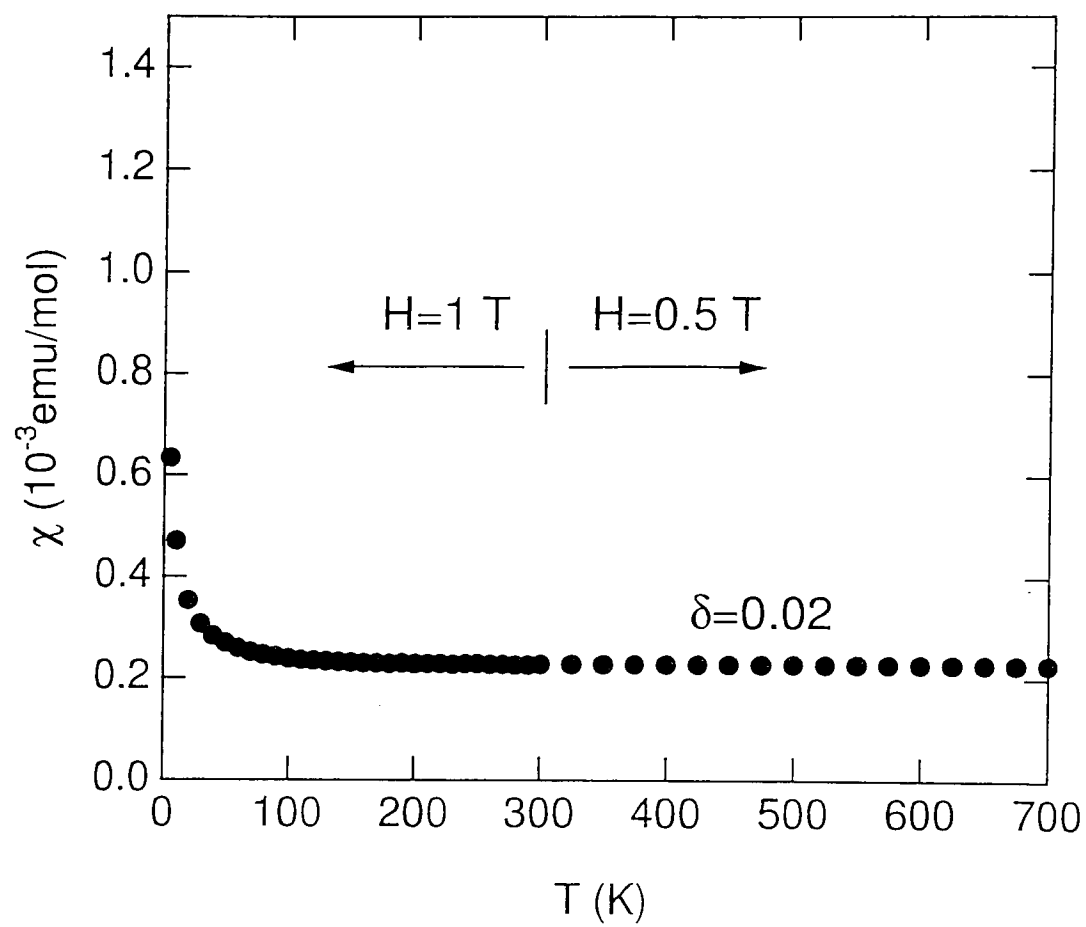
M Kato et al.

Fig 5



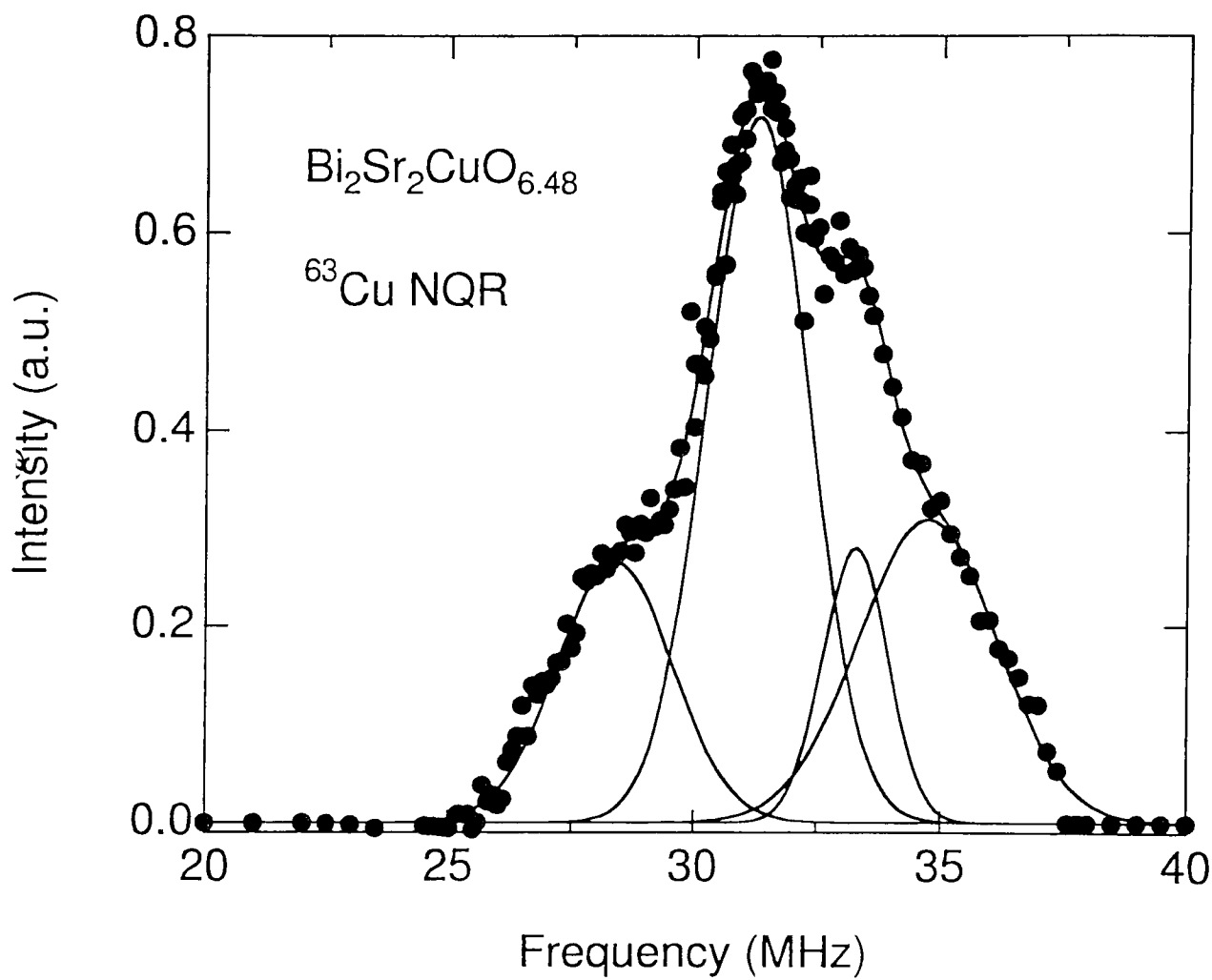
M Kato et al.

Fig 6



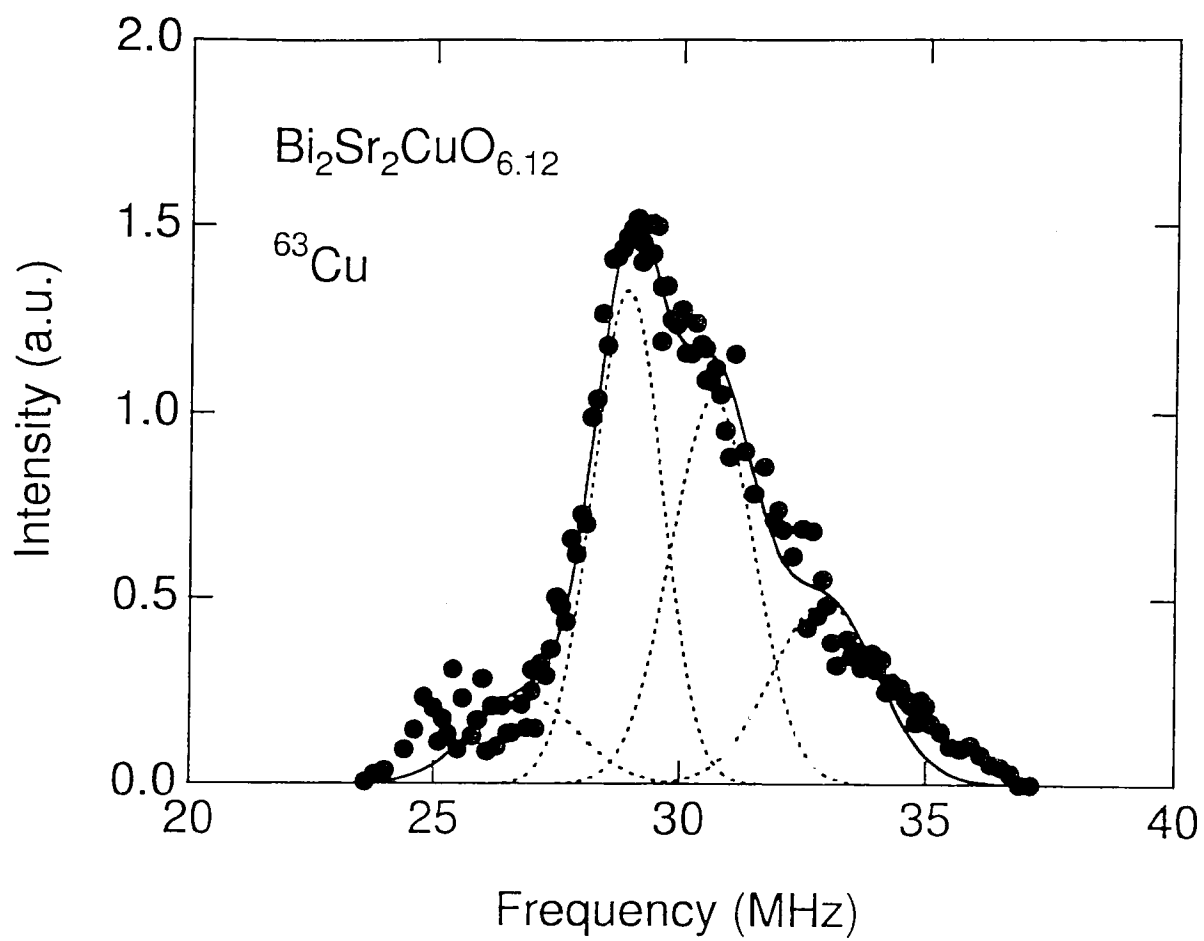
M Kato et al

Fig 7



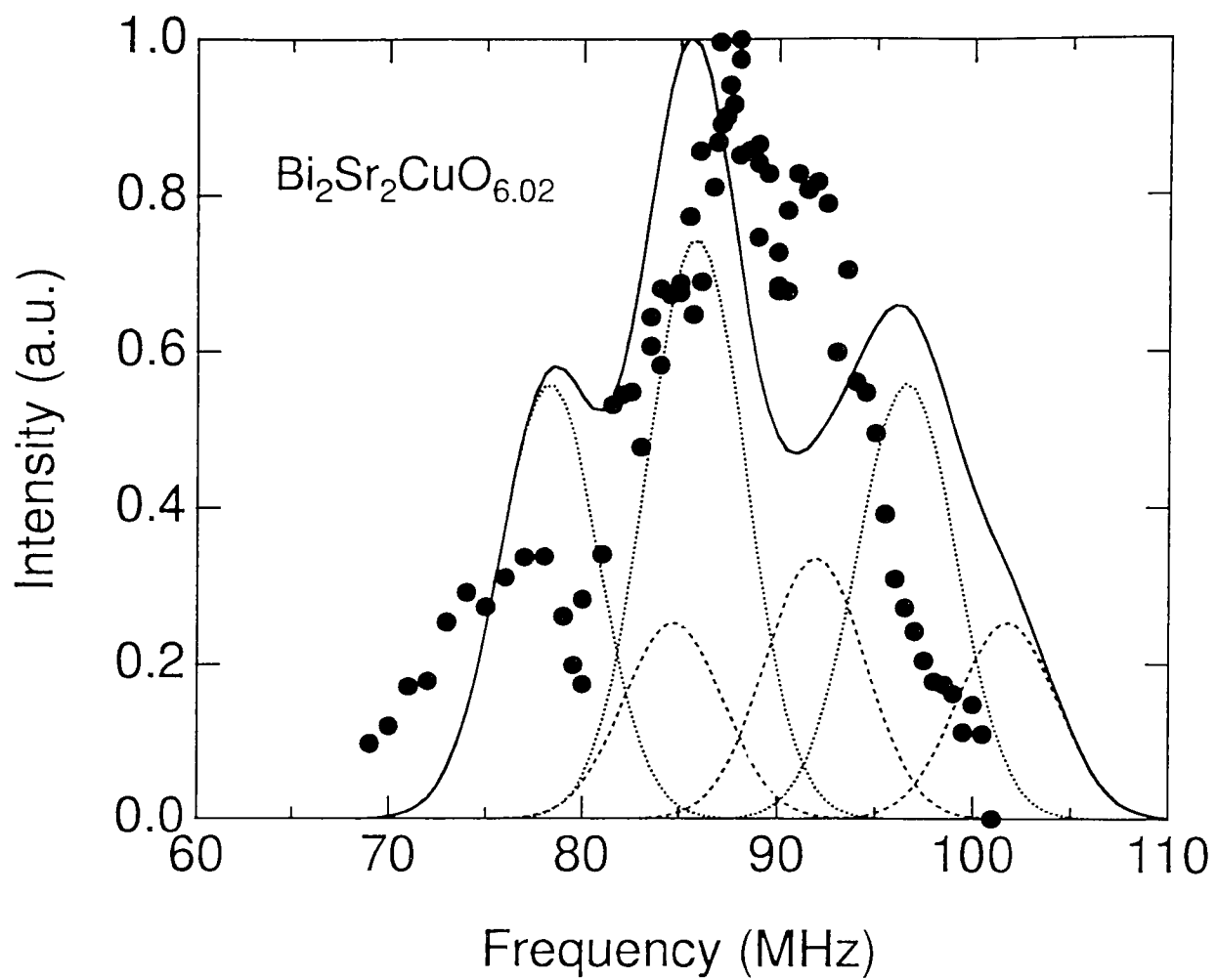
M Kato et al

Fig 8



M Kato et al

Fig 9



M Kato et al

Fig 10

Microscopic Studies on $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ by use of
TEM and NQR techniques

Masaki KATO¹, Makoto NAKANISHI^{1,*}, Toshio MIYANO²,
Tadashi SHIMIZU³, Masato KAKIHANA⁴, Kazuyoshi YOSHIMURA¹
and Koji KOSUGE¹

¹Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-01,
Japan

²Department of Science, Maizuru College of Technology, 234 Shiraya, Maizuru-city
625, Japan

³National Research Institute for Metals, 3-13 Sakura, Tsukuba-shi 305, Japan

⁴Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta,
Midori-ku, Yokohama 226, Japan

*present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama
University, 3-1-1 Tsushimanaka, Okayama 700, Japan

Journal of Solid State Chemistry に投稿中

(Abstract)

$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ compounds were characterized by the microscopic investigation using TEM and NQR techniques. We have synthesized Y247 compounds by two kinds of preparation methods, the conventional solid-state reaction (sample A) and the polymerized-complex method (sample B). The value of T_c for the sample A was found to be 65 K and that for the sample B was 93 K by ac- χ measurements. As a result of TEM experiments, stacking faults along the c-axis were observed more frequently in the sample B than in the sample A. These stacking faults resulted in micro domains containing pure Y123 or Y124 thin blocks of several unit cells. NQR experiments revealed that the microscopic environment of Cu(2) sites in the sample A differed from either of those in the Y123 and Y124 compounds. The values of NQR frequency (ν_Q) of Cu(2) sites agreed well with those calculated by the point charge model applied for the Y247 structure. The spectra of Cu(2) sites in the sample B could be regarded, however, as the combination of those of pure Y123, Y124 and also Y247 compounds. This fact was coincident with the result of TEM experiments. We concluded that the superconductivity of Y247 with higher T_c originates from the thin block of Y123.

I. INTRODUCTION

Since the discovery of high- T_c cuprate superconductors, $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ phases ($n=0, 1$ and 2) have attracted much interest in their chemical and physical properties as a prototype of the high- T_c superconductivity. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (Y247) phase has the crystal structure consisting of alternative intergrowth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123, $T_c = 93K$) and $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124, $T_c = 82K$), containing single and double Cu-O chains along the b-axis, respectively (1–4). Hence the Y247 compound can be regarded as a multi-lattice of two superconductors. It is, however, an open question that two maximum values of T_c , the vicinity of 90K and that of 60K, have been reported for Y247 compounds (5–8). These compounds could not be distinguished each other by X-ray powder diffraction patterns. Therefore, one can consider that the difference should be caused by that of the microstructure in these two compounds. Several authors have reported the transmission electron microscopy (TEM) investigations for Y247 compounds with different values of T_c (9,10). They have concluded that the lower value of T_c in Y247 compounds should be due to stacking faults along c-axis. However, those stacking faults result in the disordered arrangement of the Y123 and Y124 blocks, implying that individual CuO_2 planes remain in each block. Unfortunately, theoretical models of interplane coupling between CuO_2 planes have not been established so far.

Stern et al. have reported detail nuclear quadrupole resonance (NQR) and nuclear magnetic resonance (NMR) investigations for Y247 compounds with T_c of 95 K (11–13). In their report (13), they clearly indicated the evidence for the interlayer coupling between CuO_2 double layers using NQR spin-echo double-resonance (SEDOR). NQR measurement is useful in observing the microscopic environment around nuclei in viewpoints of resonance frequency (ν_Q) which can be estimated from the atomic

coordination. Hence, it is interesting to compare these Y247 compounds by NQR experiments.

Recently, we have characterized Y247 compounds by TEM and NQR techniques (14,15). As a result, we have derived the opposite conclusion that Y247 phase with higher value of T_c contains more stacking faults than that with lower T_c . In this paper, using TEM and NQR measurements, we report the microscopic characterization for Y247 compounds with different values of T_c obtained by the two kinds of preparation methods. In the following section, experimental details are presented. In the section III, we present results of (a) the ac- χ measurement to confirm superconducting properties of two kinds of Y247 samples, (b) the direct observation of the microscopic structure using TEM technique and (c) the analysis of the microscopic environment from viewpoints of NQR frequency. The origin of superconductivity in these Y247 compounds is also mentioned in this section. Concluding remarks are given in the last section.

II. EXPERIMENTAL

Polycrystalline compounds of Y247 were synthesized by means of the conventional solid-state reaction and the polymerized-complex method. The procedure of the solid-state reaction was as follows (sample A). The raw materials of Y_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO with 99.99% purity were mixed thoroughly, pelletized and heated in air at $900^\circ C$ for 24 hours to decarbonate. After this heating, we could obtain a composite sample which consists of Y123 and CuO phases. This sample was exposed to the heat treatment at $250^\circ C$ in flowing H_2 gas for 12 hours. A key point for succeeding in preparation

of pure Y247 phase is this heat treatment, which produce fine powders and promotes the following chemical reactions. Then, the sample was heated under 5 bar oxygen pressures at 950°C for 48 hours in a quartz tube, in which liquid oxygen was trapped by using liquid nitrogen in advance. After this reaction, the quartz tube was quenched into the water because Y124 phase is known to be stable at low temperature. After this treatment, we annealed the sample in flowing O₂ gas at 350°C to obtain Y247 compound with $\delta \simeq 0$. The other procedure is the polymerized-complex method (sample B) in which Y247 samples were synthesized under 1 atom of O₂ gas. According to the phase diagram reported in the early stage (16,17), Y247 phase should be unstable under such atmosphere. Although revised phase diagrams were reported (18,19), we can consider that the successful synthesis in this method was due to the reactive precursor in which the cation could be distributed uniformly by the polymerization. Detailed procedures should be referred to Ref. (20). In order to reduce the oxygen content in samples A, we succeedingly annealed them in flowing N₂ gas for 2 days in the range from 650°C to 700°C. As a result, we could obtain the Y247 sample with various oxygen contents, $0 \leq \delta \leq 1$.

X-ray diffraction (XRD) measurements were done by using the monochromatic Cu K α radiation for the characterization of the obtained samples.

The oxygen content 15- δ was measured electrochemically by the coulometric titration method. This method was first applied for high-Tc Bi-based oxides by Kurusu et al. (21) in order to distinguish the valences of copper and bismuth. We used copper (I) chloride CuCl as a reducing reagent in this method. Then, we followed similar procedures to those of Kurusu et al. One should refer to their report and related papers (22,23) in detail.

The ac susceptibility ($ac-\chi$) was measured by a Hartshorn method for powdered samples soaked into paraffin for the insulation among powder particles.

The microstructure for samples A and B was investigated with transmission electron microscopes (TEM) of JEOL100-CX and 2010-F

Nuclear quadrupole resonance (NQR) experiments were performed by the spin-echo pulse sequence mode using a homemade spectrometer. Spectra for ^{63}Cu and ^{65}Cu nuclei were taken under zero external magnetic field. Two peaks should be observed for one Cu site, including isotopes of ^{63}Cu and ^{65}Cu , due to the quadrupole interaction without the long-range magnetic order in the sample.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Both samples A and B were characterized by XRD experiments. They were found to be single phases of Y247. Lattice parameters for the sample A and B were $a = 3.841\text{\AA}$, $b = 3.877\text{\AA}$, $c = 50.47\text{\AA}$ and $a = 3.835\text{\AA}$, $b = 3.872\text{\AA}$ and $c = 50.43\text{\AA}$, respectively. From the coulometric titration method, the values of δ were found to be 14.98 for the sample A and 14.92 for the sample B. As a result of XRD measurement and coulometric titration, we could not distinguish the sample A with B clearly.

The values of T_c for samples A and B, however, were found to be different. We show a result of $ac-\chi$ measurements for samples A and B in Fig. 1. The value of T_c for the sample A was around 65K and that for the sample B was 93K, although the oxygen content was almost the same value in both samples. The sample B shows relatively sharp superconducting transition than the sample A, while the sample B has the less Meissner fraction. One can note that superconducting characteristics of

both samples are obviously not good as Y123 nor Y124 phases, from the view point of the sharpness at the transition and the superconducting fraction. In Fig. 2, we also show the temperature dependence of $ac-\chi$ for samples A with various oxygen deficiency δ . The values of T_c and the Meissner fraction decreased with increasing the oxygen deficiency δ . Moreover, the superconductivity almost disappeared for the sample of $\delta=0.97$ (sample A'). In Fig. 3, this oxygen content dependence of sample A on T_c is summarized together with results of several other groups (5-8). One can note that δ dependence of samples with lower T_c at $\delta = 1$ (LT sample) are different with those with higher T_c (HT sample). Though all samples show nearly the same value of $dT_c/d\delta$, HT samples indicate the superconductivity with $T_c=15$ K even at $\delta = 1$. As mentioned above, superconductivity disappears when δ in the sample A is 1. From the electric resistivity measurement using the conventional four probe method, this most deoxidized sample of Y247 showed the metallic conductivity down to 4.2K without the superconducting transition. We will mention the relation between the metallic conductivity and the microstructure below.

It is noted that the difference in the values of T_c should be caused by that in the microstructure in those two compounds. We can consider mainly two reasons; (a) occupancies of oxygen in the single CuO chain sites and (b) stacking faults along c-axis owing to the disordered arrangement of Y123 and Y124 blocks. As for (a), neutron diffraction measurements were reported by several workers for Y247 compounds with various values of T_c . (9,24). According to them, site occupancies perpendicular to the b-axis were in the range from 32 to 46 % for the samples with $\delta \simeq 0$ independent of T_c . It may be concluded that the difference in the values of T_c is not caused by the reason (a).

In order to elucidate the difference in the microscopic structure, especially as for the reason (b), TEM experiments were done for both samples A and B. We have succeeded in observing microscopic structures for some particles of the samples A and B. First, we show typical electron diffraction (ED) patterns with $[100]$ zone axis for both samples in Fig. 4(a) and (b). Diffraction spots along c^* -axis correspond to the d -space with about 50 \AA , which agrees with the lattice parameter of c -axis for Y247 compounds. The sample A shows a sharp diffraction pattern, although the sample B indicates some streaks along c^* -axis. As a result of observing some specimens, we can conclude that most of ED patterns for the sample B indicated such streaks in contrast to those for the sample A. We show typical lattice images for the samples A and B in Fig. 5. In Fig. 5(a), dark and bright fringes are located with two different alternating spaces of 11.6 \AA and 13.7 \AA which almost coincide with the c lattice parameter for Y123 and the half of that for Y124. Some stacking faults also can be observed in this figure, where S and D correspond to single and double Cu-O chain blocks. We show a high-resolution image for another specimen of the sample A in Fig. 5(b). The area in this figure almost can be regarded as the Y247 structure, although a few stacking faults can be observed as shown by arrows. In, Fig. 5(c), we show a magnified image for the selected area indicated in Fig. 5(b). One can note the complete Y247 structure in these lattice fringes arranged in two alternative rows. On the other hand, some stacking faults, consisting of Y123 or Y124 thin blocks with a size of several unit cells, can be observed in Fig. 5(d). We also present an image for another specimen of the sample B and the magnified one in Fig. 5(e) and (f), respectively. In Fig. 5(f), we can notice Y123, Y247 and Y124 micro domains in the regions I, II and III. As a result for the sample B, we could find successive single or double chains with spacing of the c parameter for

Y123 or a half for Y124 phase, respectively. From TEM images for some specimens in both samples of A and B, we have confirmed that these stacking faults along the c axis have been observed more frequently within the sample B than the sample A.

Here, let us discuss qualitatively the relation between the microstructure and the metallic conductivity, i.e., non-superconductivity of the sample A' ($\delta = 1$). From the experiment for Y123 thin-films, Bando et al. reported that only a single layer of CuO_2 showed the superconducting transition under limited condition (25,26). In the sample A', although oxygen at single-chain site is almost removed, Y1248 blocks remain without oxygen deficiency and have adequate contents of holes to show superconductivity. Hence, from the fact that no superconducting transition was observed in the sample A', we may conclude that the interlayer coupling between CuO_2 layers should play an intrinsic role for quenching superconductivity in this compound. Assuming that the interlayer coupling has the tendency to suppress the superconductivity, we can consider that the sample A' has less stacking faults along the direction of coupling, c-axis, which is consistent with the result of TEM experiments for the sample A. This may be also noticed from the fact that Y1236 blocks in the sample A' do not show the long-range antiferromagnetic order due to the interlayer coupling as indicated by NQR experiment described below.

Several groups have recently reported TEM investigations for Y247 compounds with different values of T_c (9,10). They claimed that Y247 sample with T_c of 95 K should have fewer stacking faults than that with lower T_c against our conclusion. Berastegui et al. compared two Y247 samples with T_c of 95 K and 89 K using high-resolution neutron diffraction and TEM (9). However, both of their samples were synthesized by polymerized-complex method as our sample B, thus both of them had higher T_c than

our sample A. Guo et al. also investigated two differently processed Y247 samples by TEM technique (10). Values of T_c for those two samples were reported to be 95 K and 80 K, and those samples were obtained by the solid-state reaction. The sample with T_c of 80K, however, showed two distinct transitions at 80 K and at 56 K. In the case of our sample A, similar two transitions were sometimes observed, although those samples indicated typical XRD patterns of Y247 single phase. Considering the phase diagram (16–19) and the value of T_c onset ($=80$ K), we can ascribe the reason for those two transitions to the existence of Y124 micro domains which should be caused by the incomplete quenching after the heat treatment. In either case of those groups, the quality of the sample with lower T_c was obviously different with that of our sample A. Hence, it may be difficult to answer how stacking faults effect on the superconductivity using TEM technique which is limited by numbers of available specimens in the sample.

As a clue to elucidate the microscopic environment and the role of stacking faults, Cu-NQR measurements were made on these Y247 compounds. In Fig. 6, we show NQR spectra for Y123 (a), Y124 (b), samples A and B of Y247 with $\delta \simeq 0$ (c and d) and the sample A' with $\delta \simeq 1$ (e) measured at 1.3K. The spectra with NQR frequency (ν_Q) around 20MHz can be attributed to Cu(1) sites and those with ν_Q around 30MHz to Cu(2) sites as previously reported (11, 27–29). Here, the Cu(1) and Cu(2) sites mean the Cu on CuO (single or double) chain and CuO₂ plane sites, respectively. As mentioned above, two peaks should be observed for one Cu site if the compound does not have the long-range magnetic order. From the spectra for the sample A' in Fig. 6(e), also CuO₂ planes in Y₂Ba₄Cu₇O₁₄ phase do not have the magnetic order as in other superconducting Y-Ba-Cu-O systems.

The difference between samples A and B can be seen clearly in the spectra of Cu(2)

sites in Fig. 6 (c) and (d). For the sample A, one can find the spectra consisting of two peaks, whose widths are about twice as broad as that of Y123 or Y124. In the ideal Y247 structure, there exist two Cu(2) sites from the crystallographic view point: one is near the single chain and the other is near the double chain. Hence, the broadness of the spectra can be explained by the result of the superposition of NQR spectra due to these two Cu(2) sites with the similar ν_Q around 30MHz as shown in Fig. 7(a). Because the value of ν_Q for the sample A was intermediate between those of Y123 and Y124 compounds, it can be concluded that the microscopic state of Cu(2) sites should be different from either of those in the Y123 and Y124 compounds. For the sample B, however, the spectra of Cu(2) site can be explained by the combined spectra of Y123, Y124 and also the sample A, as shown in Fig. 7(b), which suggests the presence of micro domains of Y123 and Y124 in the Y247 matrix.

Here, let us show what kinds of physical properties determine the value of ν_Q . Without an applied or an internal static magnetic field, NQR signal can be observed at the following frequency,

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h}, \quad [1]$$

where eq is the electric field gradient (EFG) tensor ($eq = V_{zz}$), Q the nuclear quadrupole moment, I the nuclear spin, I being $\frac{3}{2}$ for ^{63}Cu and ^{65}Cu nuclei, and h the Plank constant. In this equation, the asymmetry parameter η is neglected since it is recognized to be essentially zero for planer Cu sites. Therefore, the value of ν_Q must be deduced from the value of eq . It is commonly known that the total value of eq consists of two components; the first component is due to the direct lattice EFG (eq_{latt}) and the second arises from the EFG caused by the nonfilled shells of the ion itself (eq_{nfs}). In

the point charge model, eq_{latt} is given by

$$eq_{latt} = \sum_i \frac{e_i(3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5}, \quad [2]$$

where the sum is over all lattice points and e_i the charge of the i -th ion. For a variety of Cu oxides including high-Tc oxides, T. Shimizu, one of the present authors, has derived a clear correlation between the experimental value of ν_Q and the value of eq_{latt} calculated by the point charge model (30,31). This empirical law can be written as,

$$\nu_Q = a \quad eq_{latt} + b, \quad [3]$$

being a and b the constants independent of materials. Assuming Eq. [3] is also applicable to Y247 compounds, ν_Q should be obtained by calculating the value of eq_{latt} .

At first, using the point charge model, we have estimated values of ν_Q for ^{63}Cu nuclei ($^{63}\nu_Q$) at two kinds of Cu(2) sites to be 29.87 MHz and 30.52 MHz. As a result, these values agreed well with the experimental values for the sample A as shown in Fig. 7(a) where the spectra were successfully decomposed into two components with $^{63}\nu_Q$ of 29.90 MHz and 30.33 MHz. In the point charge model, the value of eq_{latt} was found to be convergent if the radius was more than 50 Å in which the summation of EFG from surrounded atoms (Eq. [2]) was carried out. Therefore, from the close agreement between observed and calculated values of ν_Q for the sample A, we can consider that the sample A has almost perfect Y247 structure within any ranges with the radius of about 50 Å. On the estimate of ν_Q for Y247 compound, the charge of holes on CuO_2 planes was pushed into the uniform increase of the charge of oxygen. Nevertheless, success in the simple ionic model may be considered as the tendency of cancellation between contributions of the covalency to eq_{latt} and to eq_{nfs} as mentioned

in the literature (30). Moreover, this consideration is clearly proved by our results of the direct observation using TEM as mentioned above.

On the other hand, the result of NQR spectra for the sample B in Fig. 7(b) can be regarded as the existence of micro domains consisting of Y123, Y124 and also Y247 structure with the size of several unit cells, according to Shimizu's empirical correlation. One can note that this result also agrees with TEM experiments for the sample B. Stern et al. have reported detail NQR and NMR investigations for Y247 compounds with T_c of 95 K (11–13). In their report (13), they clearly indicated the evidence for the interlayer coupling between CuO_2 double layers using NQR spin-echo double-resonance (SEDOR). Their NQR spectra, however, can be recognized to be the same as those for our sample B. In their report, the value of ν_Q has not been analyzed theoretically, although observed values of ν_Q were assigned to each copper site on the basis of their similarity in the spectrum profile or in the temperature dependence of ν_Q and T_1 with those for Y123 and Y124 compounds. The structural characterization for their samples is anticipated.

Finally, we will discuss why the higher value of T_c could be achieved in the sample B. As results of TEM and NQR measurements, we can conclude that the superconductivity with T_c of 93 K for the sample B was attributed to micro domains with Y123 structure. We may consider the superconductivity in the Y123 thin blocks to be possible on the basis of the short coherence length of 31\AA along the c-axis. Several groups, however, have reported the higher value of T_c for Y247 phase than that for Y123 phase (6,8). Guo et al. reported that T_c of 95 K for Y247 sample can be regarded as a result of some chemical strains due to dislocations with Burgers vectors along $[100]$ and $[110]$ direction (10). From any viewpoints, it should be difficult to distinguish the effect of

the chemical pressure due to the dislocation from that owing to the stacking fault, although they insisted the negative effect of stacking faults along c-axis on the value of T_c . In fact, it has not been established theoretically how the interlayer coupling and/or the uniaxial chemical pressure effect on the value of T_c . Nevertheless, from our experiments, we suspect that higher value of T_c may be caused by the chemical strain due to stacking faults.

IV CONCLUSION

$Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ compounds were characterized by the microscopic investigation using TEM and NQR techniques. As a result of TEM experiments, disordered intergrowth structures consisting of stacking faults along the c-axis have been observed more frequently with the sample B having T_c of 93K than the sample A with T_c of 65K. These stacking faults result in micro domains containing Y123 or Y124 blocks with a size of several unit cells. As a result of the NQR experiments, the local environment of Cu(2) site in the sample A was found to differ from either of those in the Y123 and Y124 compounds. For the sample B, however, the spectra of Cu(2) site can be analyzed to be the superposition of those of Y123, Y124 and the sample A, which suggests the presence of thin blocks of Y123 and Y124. We conclude that the superconductivity of Y247 with T_c of 93K can be attributed to the existence of Y123 thin blocks in the sample.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Mr. T. Ohmura and Mr. H. Kato for their kind help in the experiments. The authors are also indebted to Mr. M. Suzuki for his assistance in TEM experiments. This work was partially supported by Grand-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture of Japan.

REFERENCES

- (1) P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski and E. Kaldis, *Nature* **334**, 596 (1988).
- (2) C. Beeli, H. U. Nissen, Y. Kawama and P. Stadelmann, *Z. Phys. B* **73**, 313 (1988).
- (3) C. Chaillout, P. Bordet, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis and S. Rusiecki, *Solid State Commun.* **70**, 275 (1989).
- (4) T. Krekels, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis and E. Jilek, *Physica C* **178**, 383 (1991).
- (5) J. Karpinski, S. Rusiecki, B. Buckner, E. Koldis and E. Jilek, *Physica C* **161**, 161 (1989).
- (6) J. L. Tallon, D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland, F. J. Blant *Phys. Rev. B* **41**, 7220 (1990).
- (7) G. Triscon, J.-Y. Genoud, T. Graf, A. Junod and J. Müller, *Physica C* **201**, 1 (1992).
- (8) J.-Y. Genoud, T. Graf, G. Triscone, A. Junod and J. Müller *Physica C* **192**, 137 (1992).
- (9) P. Berastegui, P. Fischer, I. Bryntse, L.-G. Johansson and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.* **127**, 31 (1996).
- (10) Y. X. Guo, R. Høier, T. Graf and J.-Y. Genoud, *Philos. Mag. B* **72**, 383 (1995).

- (11) R. Stern, M. Mali, I. Mangelschots, J. Roos and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B* **50**, 426 (1994).
- (12) R. Stern, M. Mali, J. Roos and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B* **51**, 15478 (1995).
- (13) R. Stern, M. Mali, J. Roos and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B* **52**, 15734 (1995).
- (14) M. Kato, T. Ohmura, M. Nakanishi, T. Miyano, K. Yoshimura, T. Kakihana and K. Kosuge, *Proc. Inter Symp. on Metallurgy and Materials of Non-Ferrous Metals and Alloys*, 388 (1996).
- (15) M. Kato, H. Kato, T. Ohmura, M. Nakanishi, T. Miyano, K. Yoshimura, M. Kakihana and K. Kosuge, to be published in “Advances in Superconductivity XI”(S. Nakajima Ed.), Springer-Verlag, Tokyo (1997).
- (16) D. E. Morris, N. G. Asmar, J. H. Nickel, R. L. Sid and J. Y. T. Wei, *Physica C* **159**, 287 (1989).
- (17) J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher and E. Jilek, *Physica C* **160**, 449 (1989); *ibid.* **161**, 618 (1989).
- (18) E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, B. Bucher, K. Conder and E. Jilek, *Physica C* **185-189** 190 (1991).
- (19) J. Karpinski, K. Conder, H. Schwer, Ch. Krüger, E. Kalis, M. Maciejewski, C. Rossel, M. Mali and D. Brinkmann, *Physica C* **227**, 68 (1994).
- (20) P. Berastegui, M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L.-G. Johansson, S. Eriksson, L. Borjesson and M. Kall, *J. Appl. Phys.* **73**, 2424 (1993).

- (21) K. Kurusu, H. Takami, K. Shintomi, *Analyst* **114**, 1341 (1989).
- (22) M. Karppinen, H. Yamauchi and S. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **104**, 276 (1993).
- (23) M. Karppinen, A. Fukuoka, J. Wang, S. Takano, M. Wakata, T. Ikemachi and H. Yamauchi, *Physica C* **208**, 130 (1993).
- (24) A.W Hewat, P. Fischer, E. Kalis, J. Karpinski, S. Rusiecki and E. Jilek, *Physica C* **167**, 579 (1990).
- (25) T. Terashima, K. Shimura, Y Bando, Y Matsuda, A. Fujiyama and S. Komiyama, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1362 (1991).
- (26) K. Shimura, Y Daitoh, Y Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y Matsuda and S. Komiyama, *Physica C* **228**, 91 (1993).
- (27) T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Imai, T. Tsuda, T. Takabatake, Y Nakazawa and M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2494 (1988).
- (28) C. H. Pennington, D. J. Durand, D. B. Zax, C. P. Slichter, J. P Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **37**, 7944 (1988).
- (29) H. Zimmermann, M. Mali, I. Mangelschots, J. Roos, D. Brinkmann, J. Karpinski, S. Rusiecki and E. Kaldis, *J. Less-Common Metals* **164&165**, 132 (1990).
- (30) T. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 772 (1993).
- (31) T. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 779 (1993).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Temperature dependence of $ac\text{-}\chi$ for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and samples A and B of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$. For $ac\text{-}\chi$ measurement, powdered samples were soaked into paraffin in order to exclude the proximity effect between particles.

Fig. 2. Temperature dependence of $ac\text{-}\chi$ for samples A with various oxygen contents.

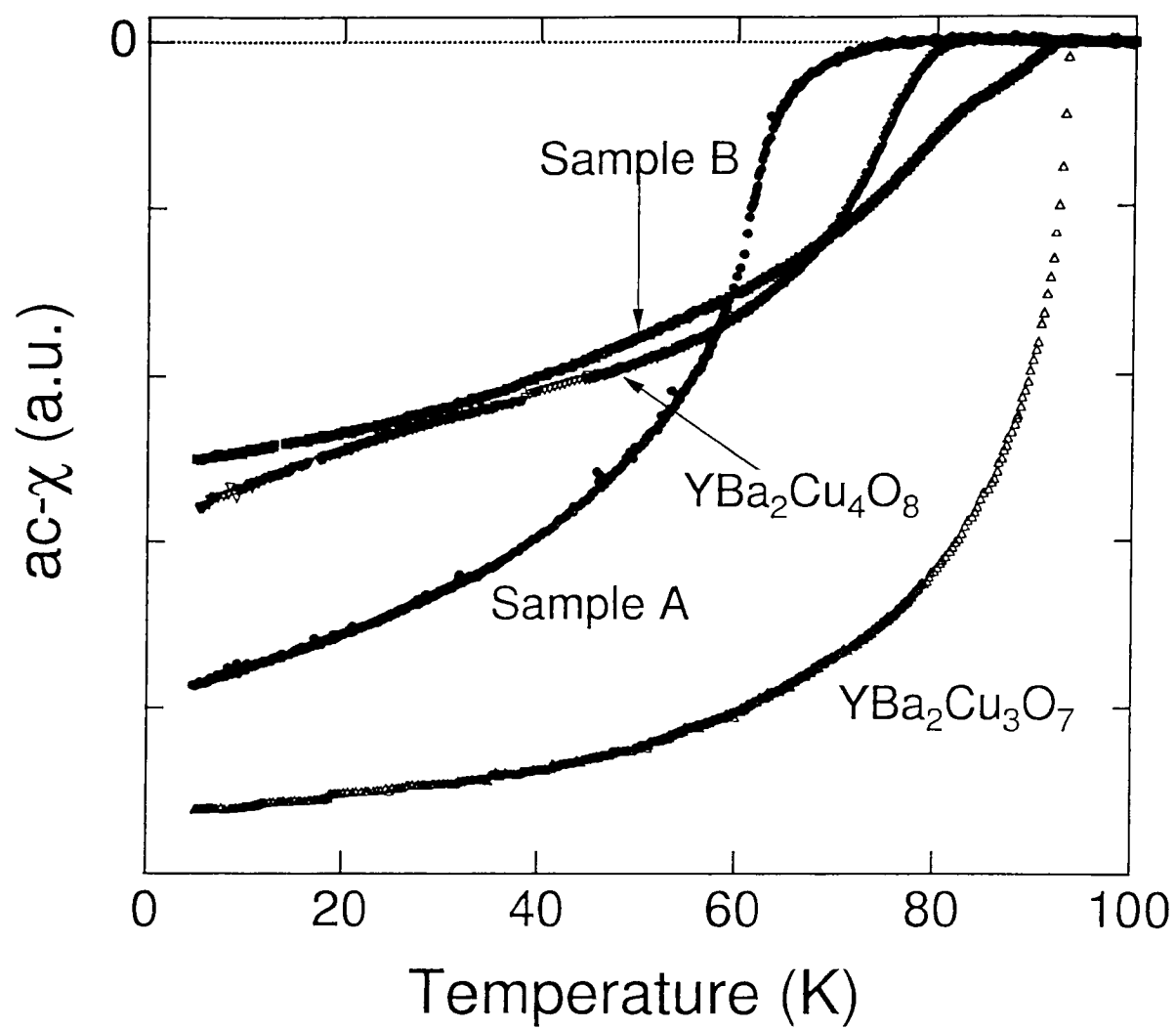
Fig. 3. Oxygen content dependence on T_c of Y247 compounds. Data of several groups are plotted in addition to our samples A (\circ) and B (\square). Marks of \blacktriangle , \bullet , \blacksquare and \blacktriangledown correspond to data of Karpinski (Ref. 5), Tallon (Ref. 6), Triscon (Ref. 7) and Genoud (Ref. 8), respectively.

Fig. 4. Electron diffraction patterns with $[100]$ zone axis for Y247 samples of A (a) and B (b).

Fig. 5. Typical TEM images for the samples A (a, b and c) and B (d, e and f). Images (a) and (b) were obtained by JEOL 100-CX and the others by JEOL 2010-F. Selected areas in (b) and (e) correspond to the images (c) and (f), respectively. S and D indicate single and double Cu-O chains (a and b). I, II and III denote Y123, Y247 and Y124, respectively (f).

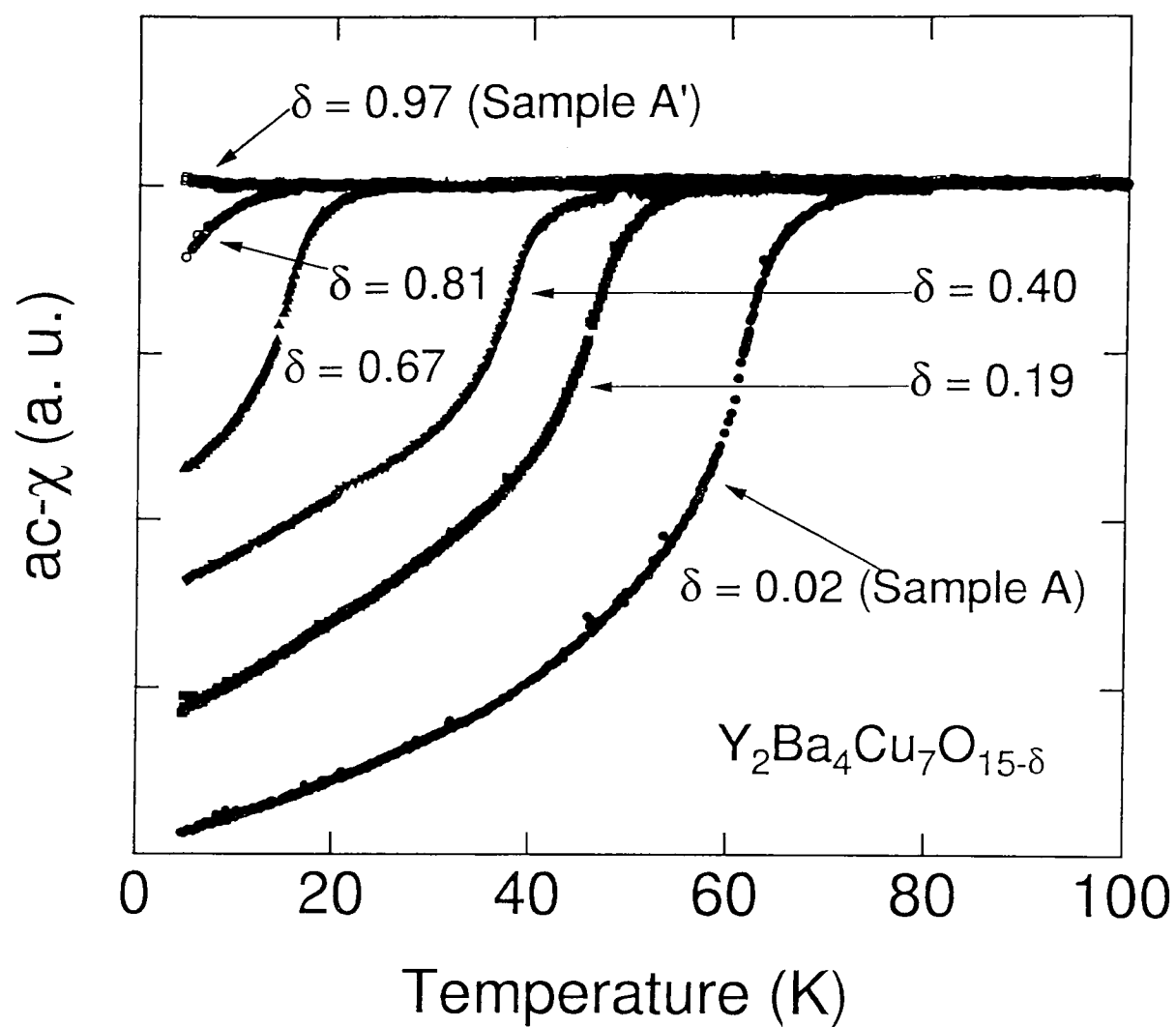
Fig. 6. NQR spectra for Y123 (a), Y124 (b) and samples A (c), B (d) and A' (e) measured at 1.3 K. Solid circles and solid lines correspond to experimental data and fitted line, respectively. Dotted and broken lines also indicate components for ^{63}Cu and ^{65}Cu , respectively, which were obtained by curve fitting.

Fig. 7. NQR spectra for Cu(2) sites in samples A and B. Dotted and broken lines indicate components for ^{63}Cu and ^{65}Cu , respectively. Pairs of $^{63}\nu_Q$ and $^{65}\nu_Q$ for each site are also shown.



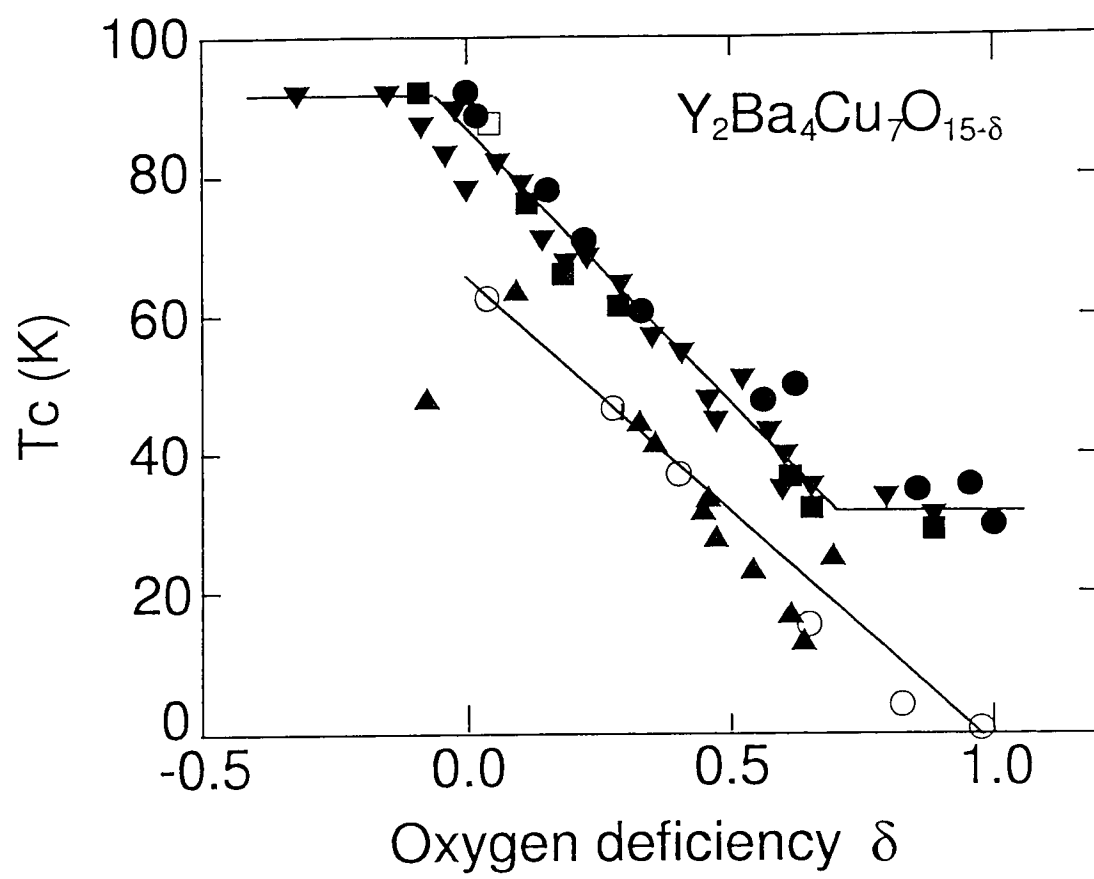
M Kato et al

Fig. 1



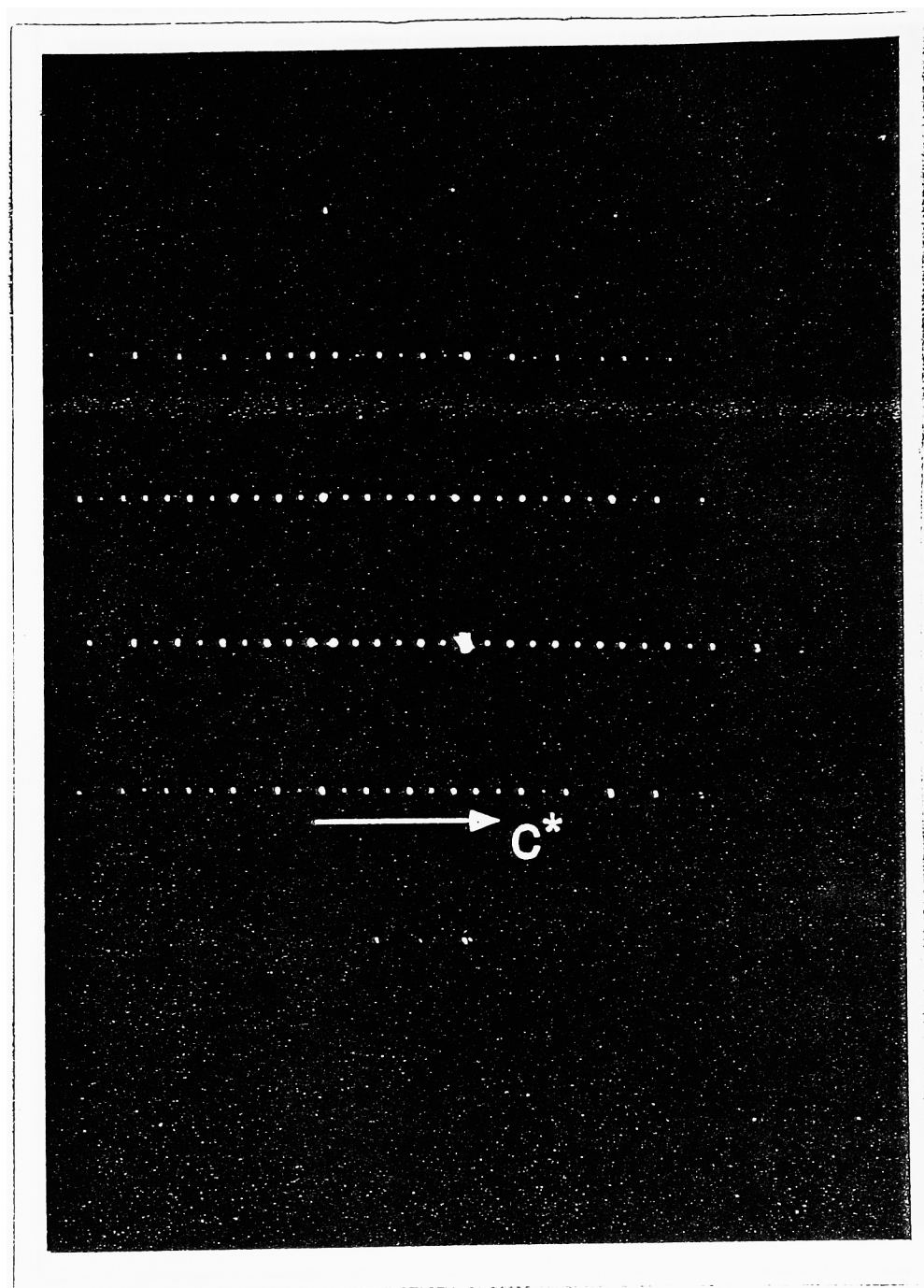
M Kato et al.,

Fig. 2



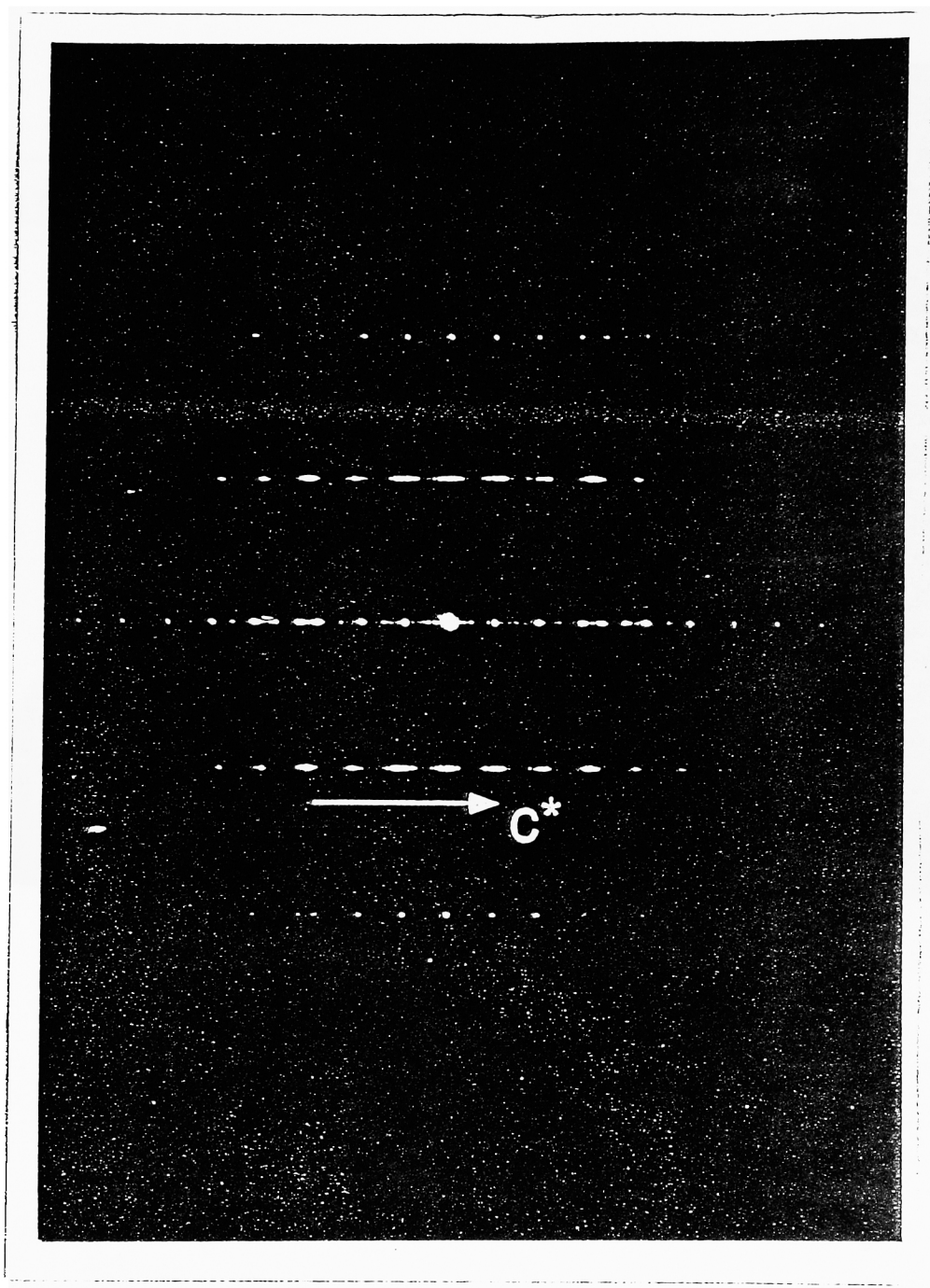
M Kato et al

Fig 3



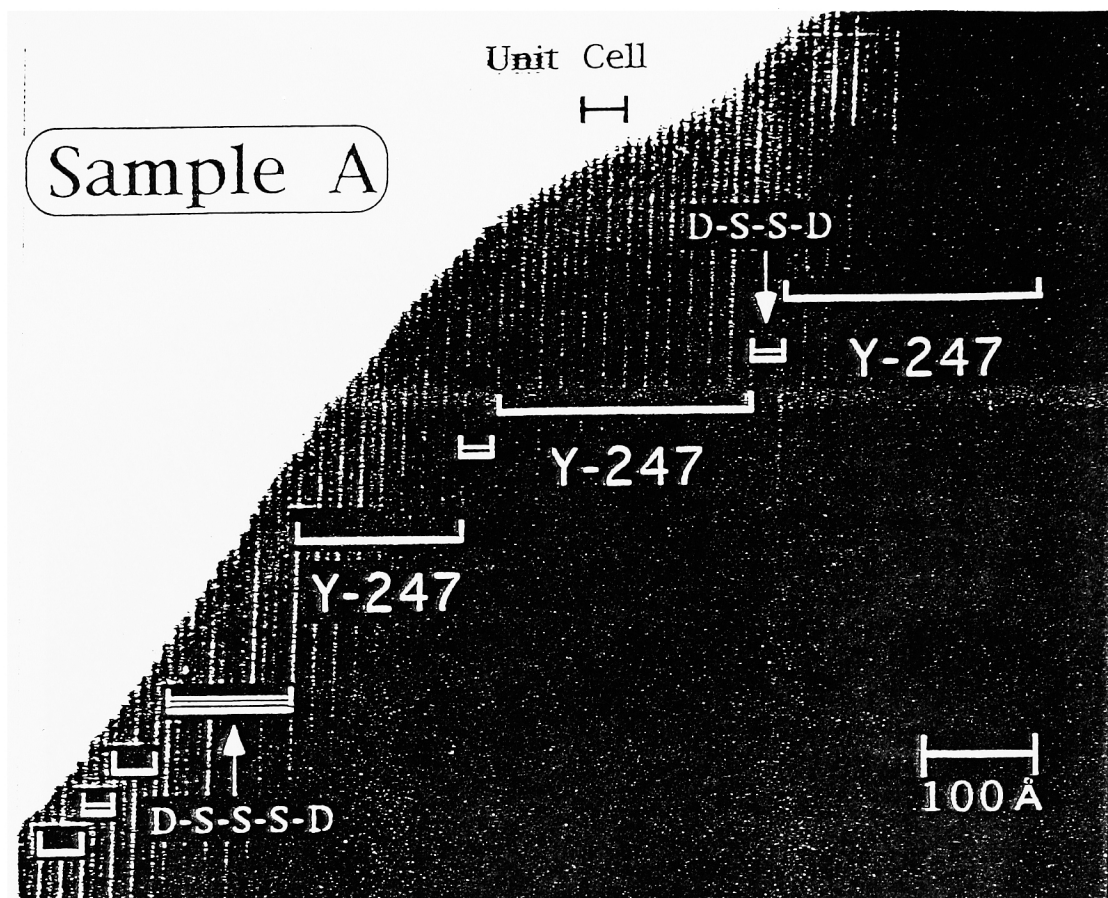
M Kato et al.

Fig. 4 (a)



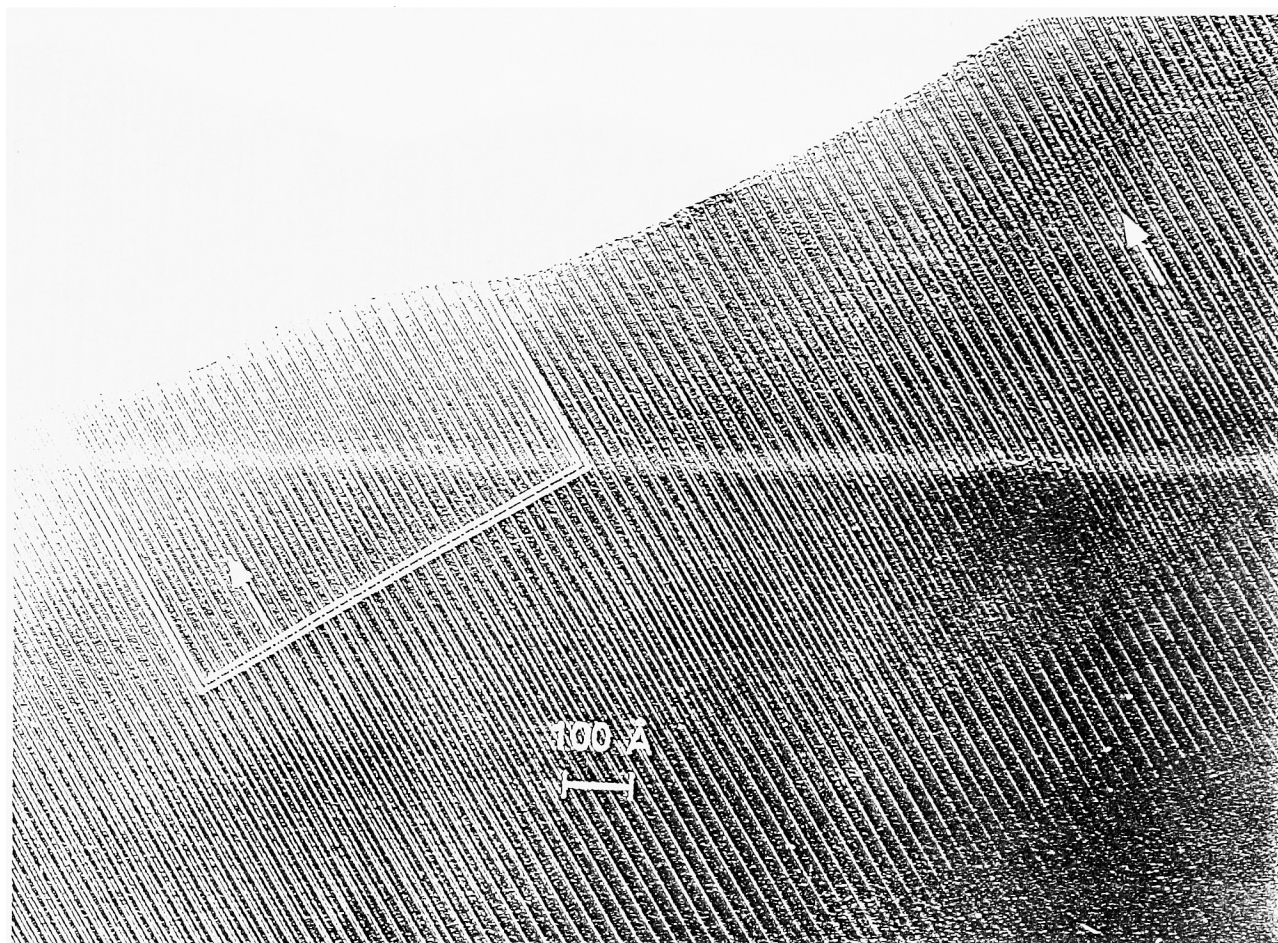
M Kato et al.

Fig 4(b)

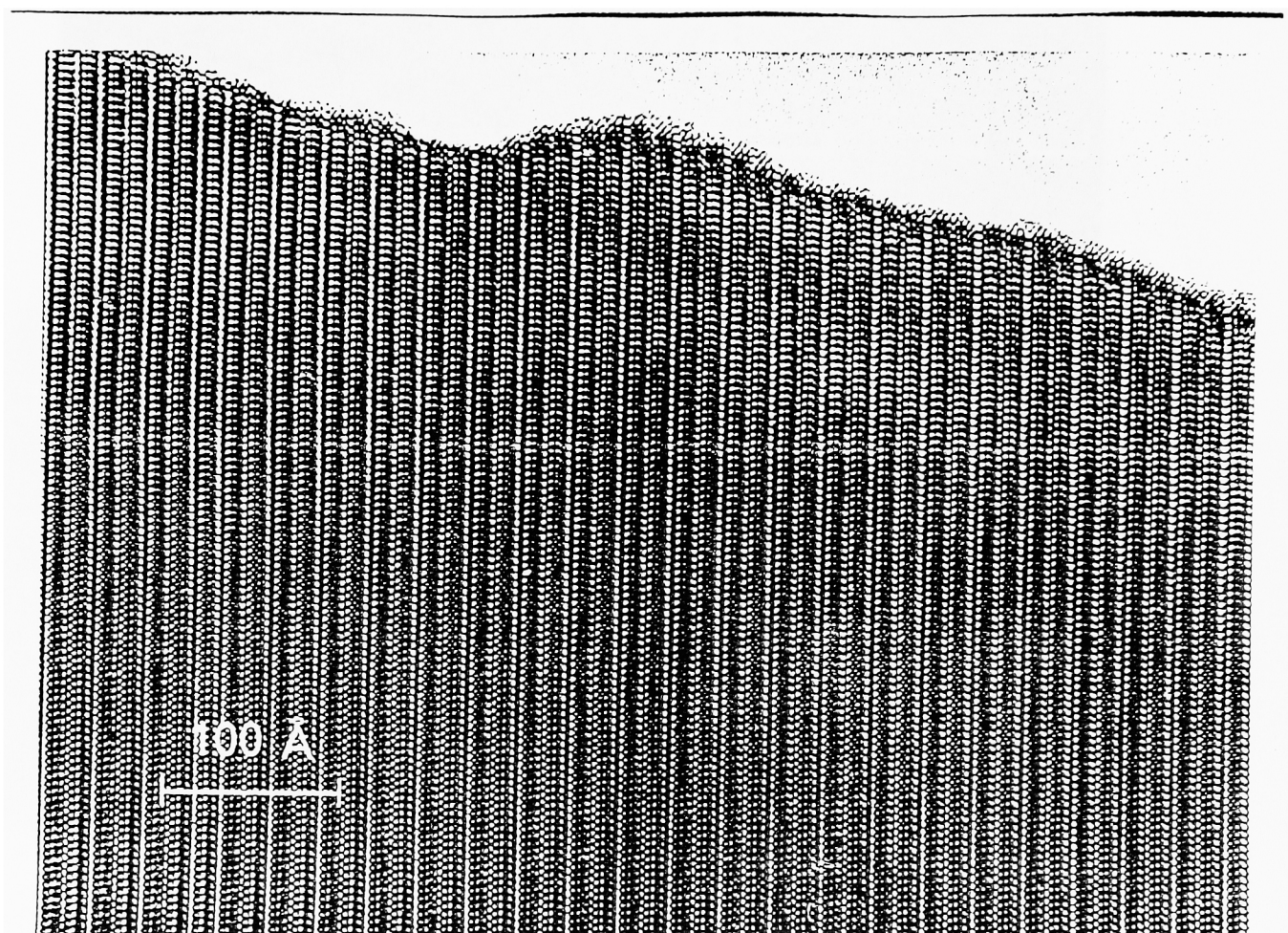


M Kato et al.

Fig. 5 (a)



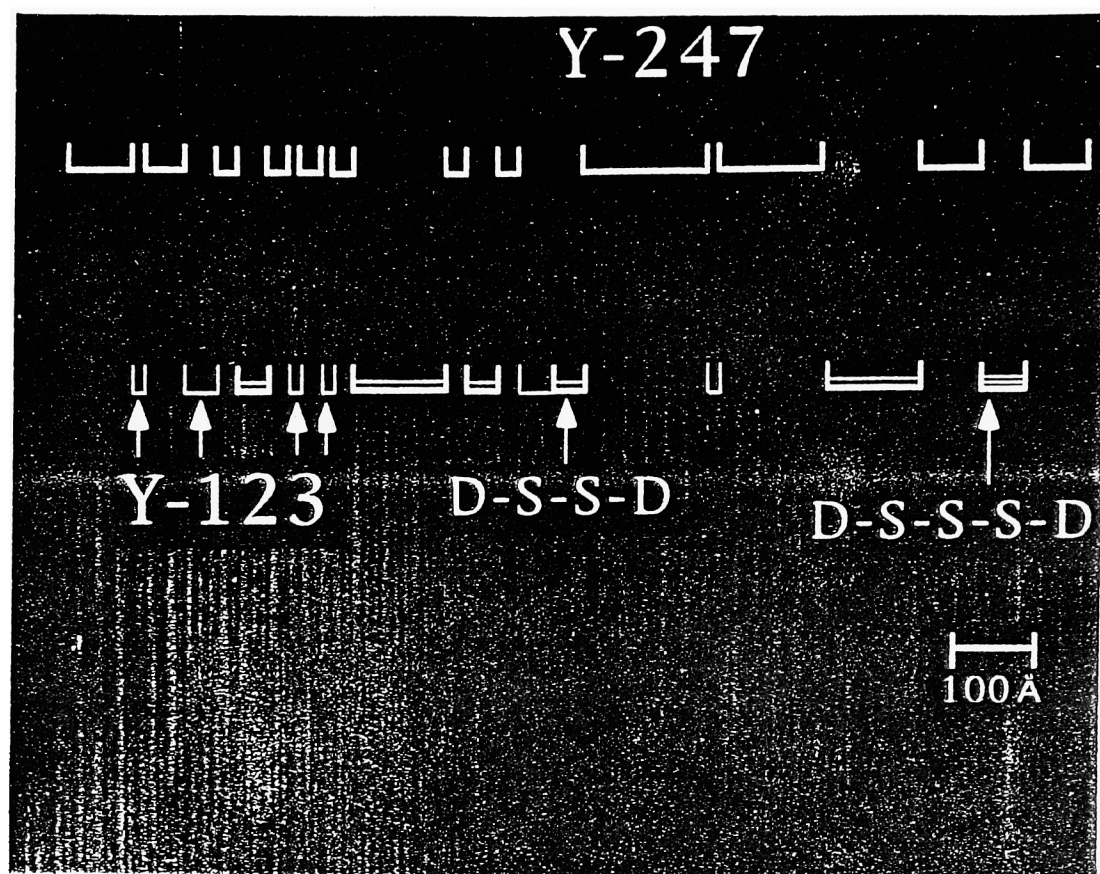
M Kato et al.
Fig 5 (b)



M Kato et al.

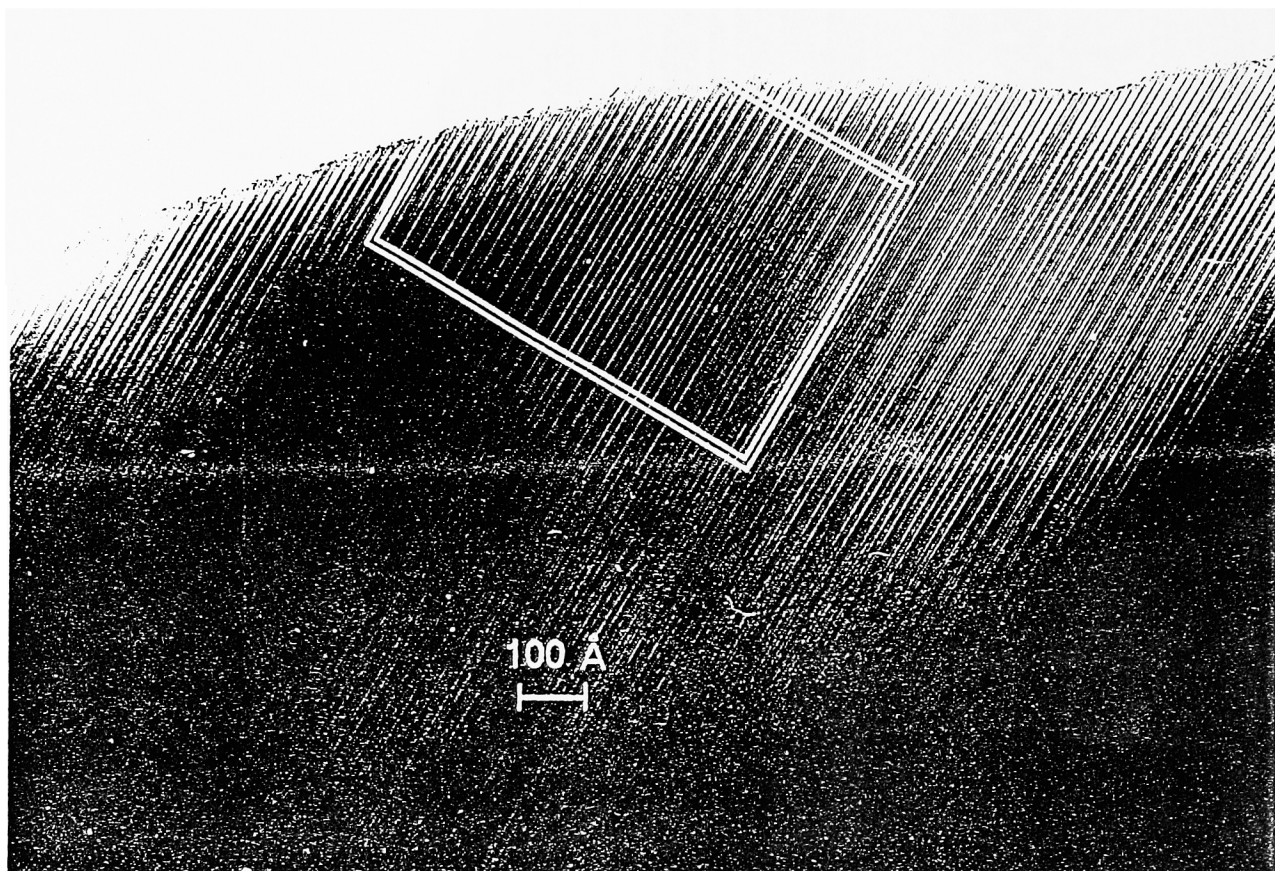
Fig 5 (c)

Sample B



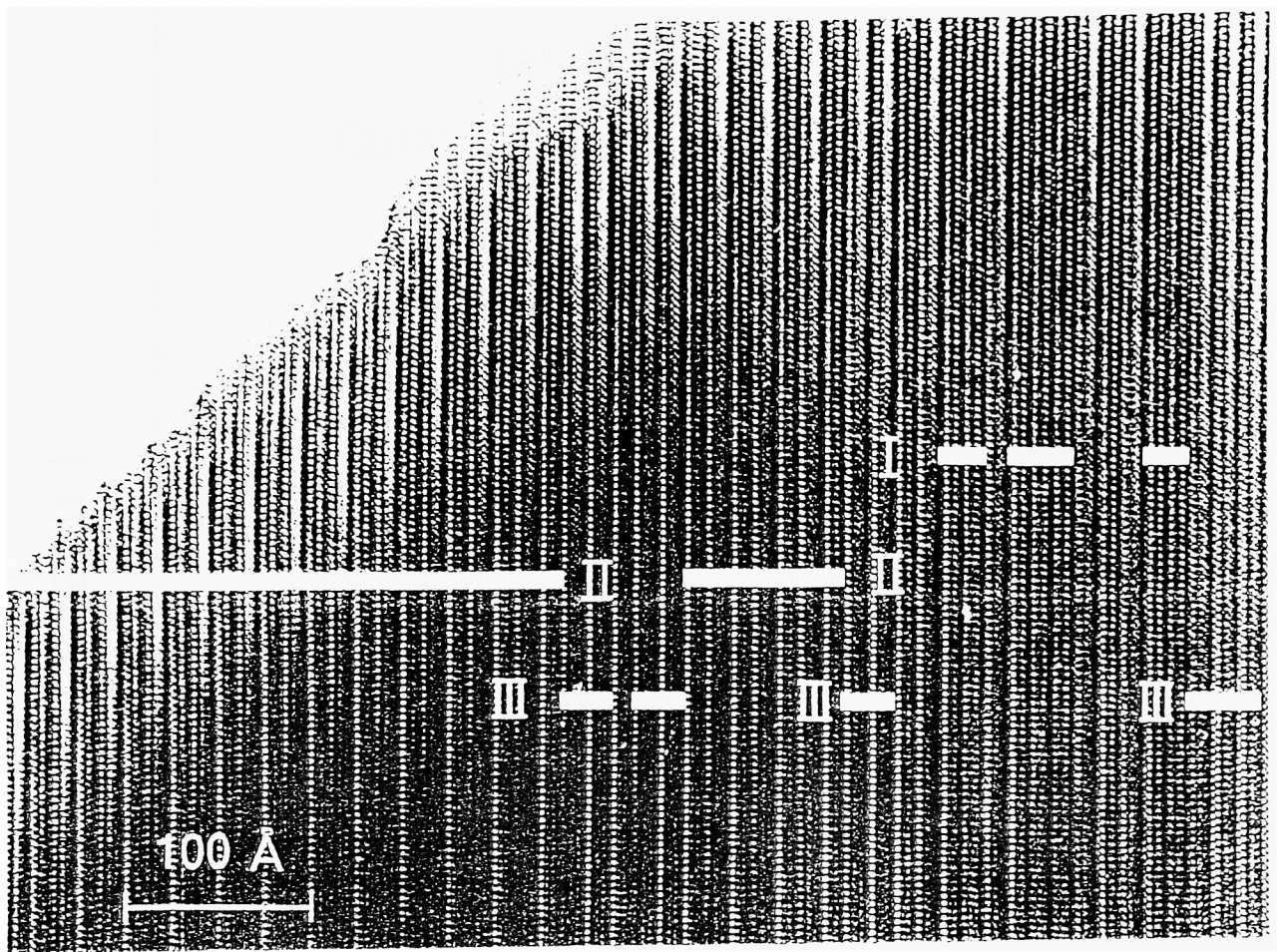
M Kato et al

Fig. 5 (d)



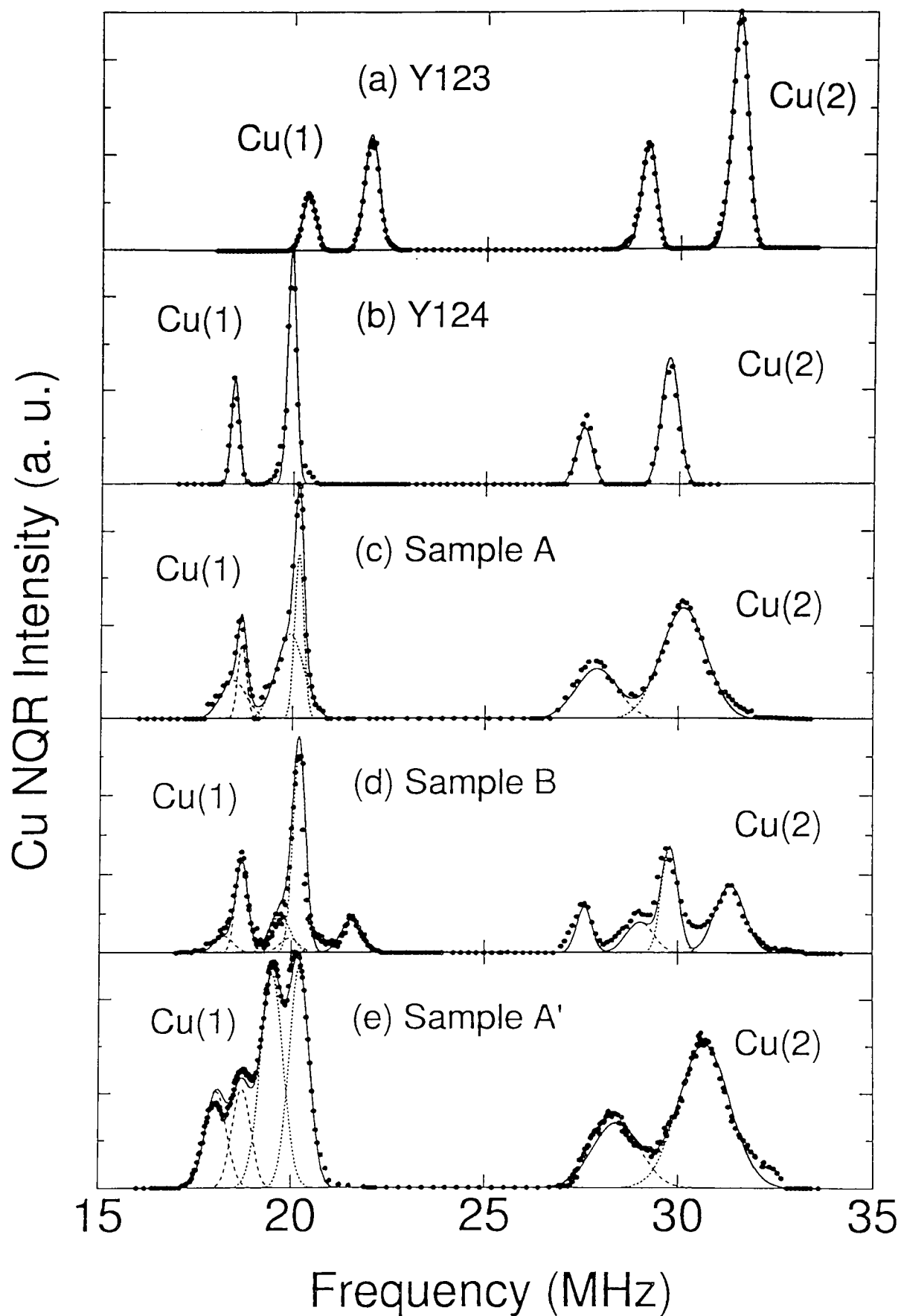
M Kato et al.

Fig 5(e)

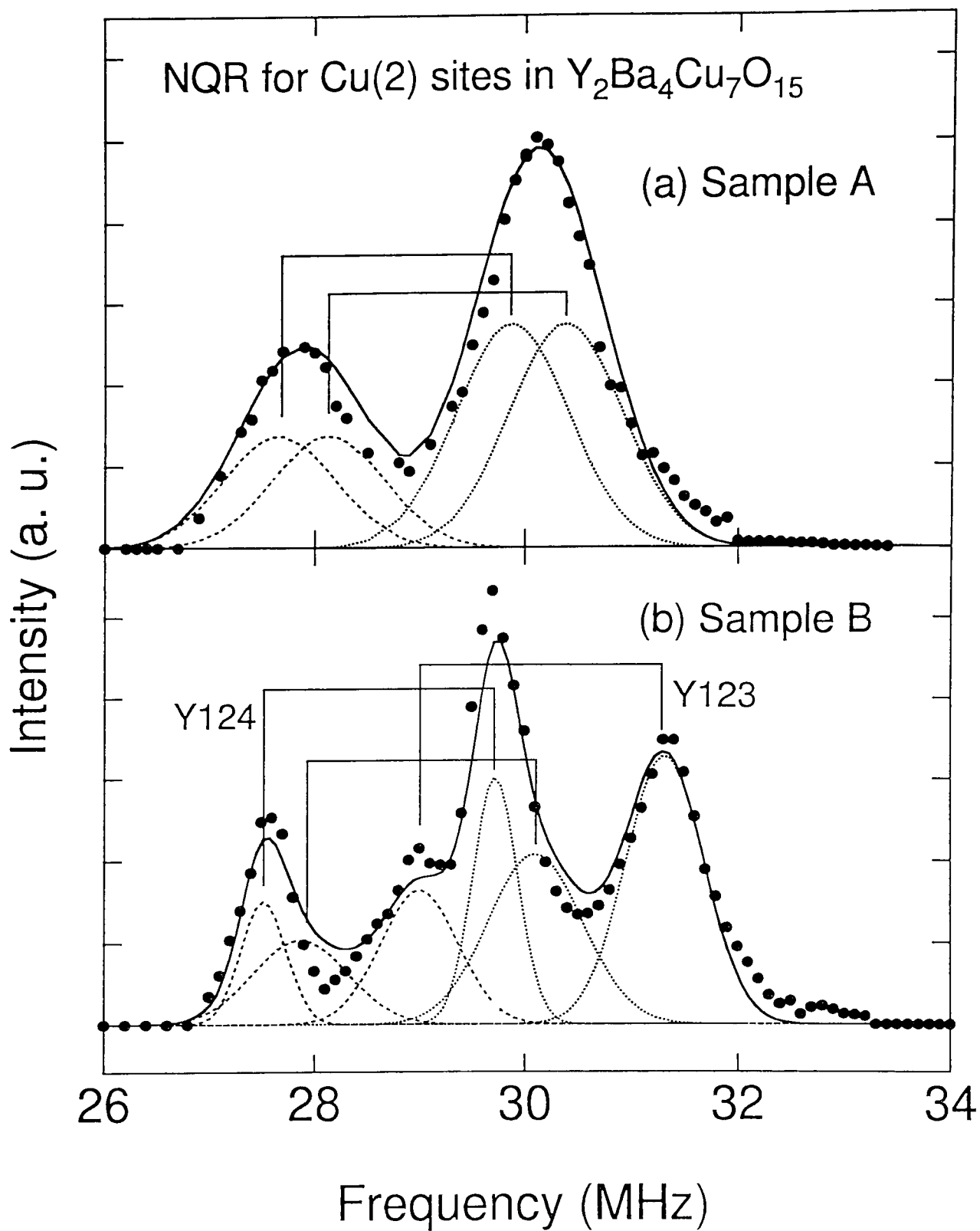


M Kato et al

Fig 5(f)



M. Kato et al.
Fig. 6



M Kato et al

Fig. 7